

Cenni di meccanica quantistica

Fisica classica

- *Gli intervalli spaziali e temporali sono invarianti rispetto al sistema di riferimento in cui vengono misurati.*
- *L'universo è omogeneo e isotropo; il tempo è omogeneo.*
- I sistemi fisici elementari vengono descritti attraverso il formalismo delle particelle o delle onde.
- Le variabili che descrivono i sistemi sono continue.

Verso la fisica quantistica

- Gli atomi
 - possono essere stabili
 - emettono luce solo in determinate lunghezze d'onda
- La radiazione di un corpo si comporta in modo diverso da quanto predetto dall'elettromagnetismo classico
- La luce ha, a volte, proprietà difficili da spiegare se considerata come un'onda
- Le particelle hanno, a volte, proprietà difficili da spiegare nel modello corpuscolare

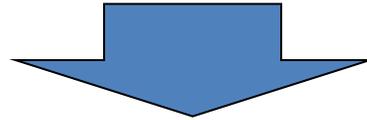
La “crisi” della Fisica Classica

Effetto fotoelettrico

Radiazione di corpo nero

Linee spettrali atomiche

Proprietà ondulatorie degli elettroni



Energia del fotone	Impulso del fotone
Lunghezza d'onda di una particella	Principio di indeterminazione
Funzione d'onda	Equazione di Schrödinger

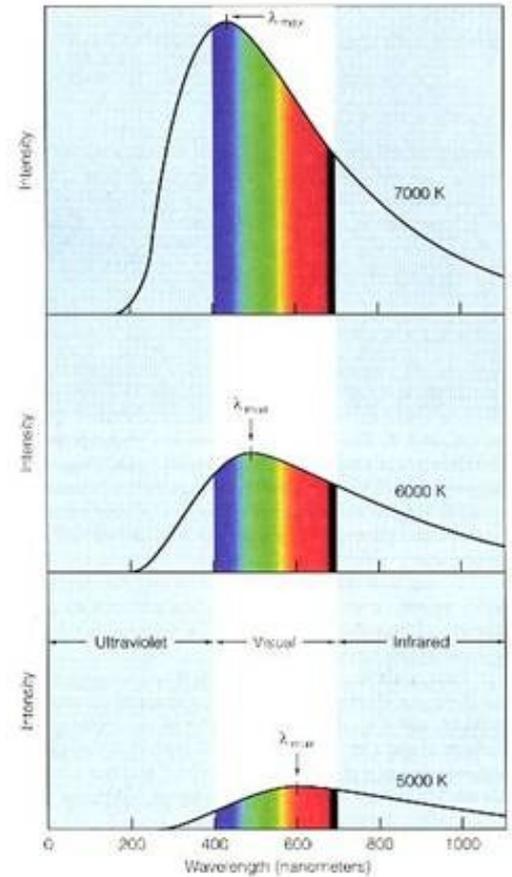
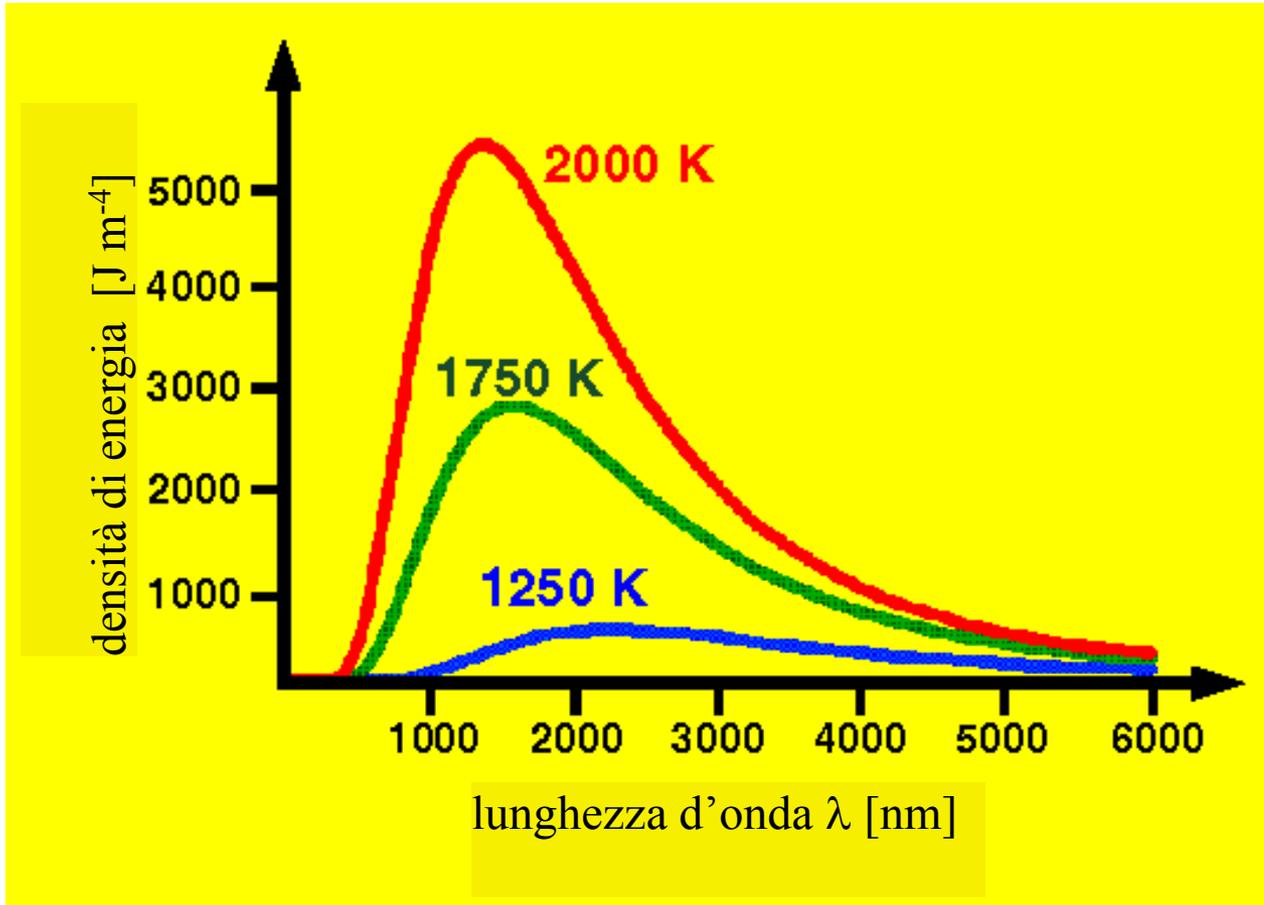
Radiazione di corpo nero

- Gli oggetti caldi emettono radiazione elettromagnetica
 - Esempio: un pezzo di Fe riscaldato appare dapprima rosso scuro, poi giallo chiaro fino ad apparire quasi bianco



- Per descrivere questo fenomeno occorre introdurre la meccanica quantistica

Distribuzione spettrale

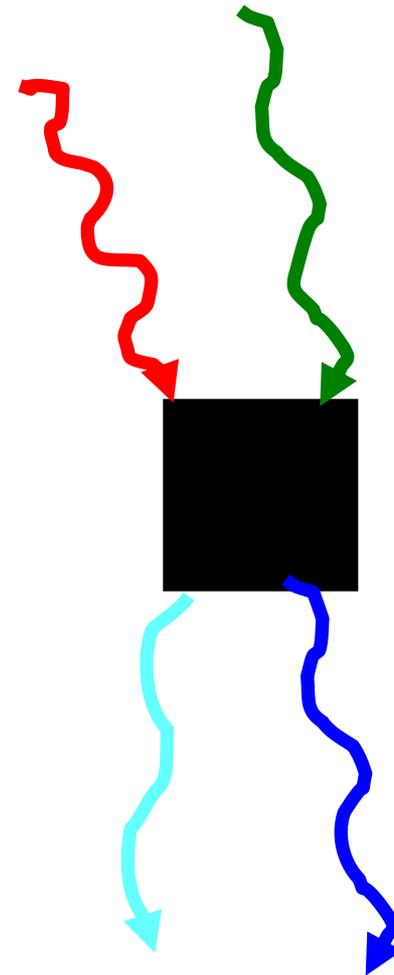


Corpo nero

Corpo immaginario

Freddo assorbe
tutta la radiazione
incidente

Caldo emette radiazione
con efficienza 100 %

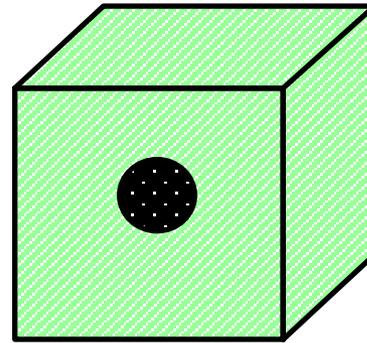
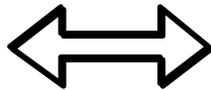


Corpo nero

Corpo nero: assorbitore perfetto



“Black” body

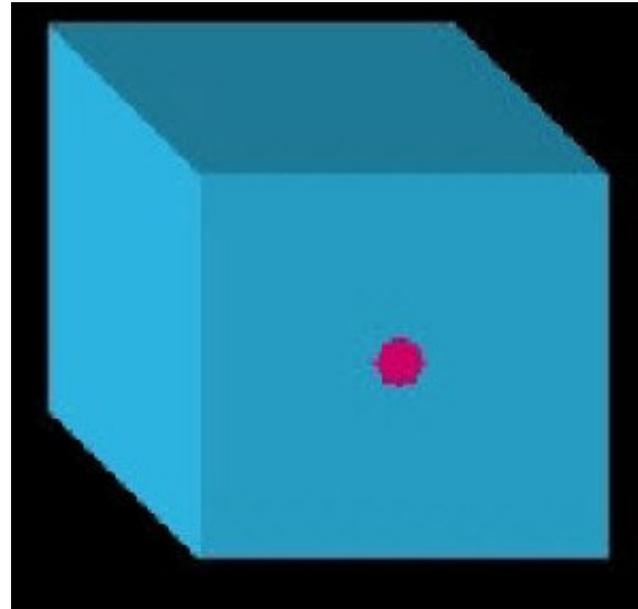


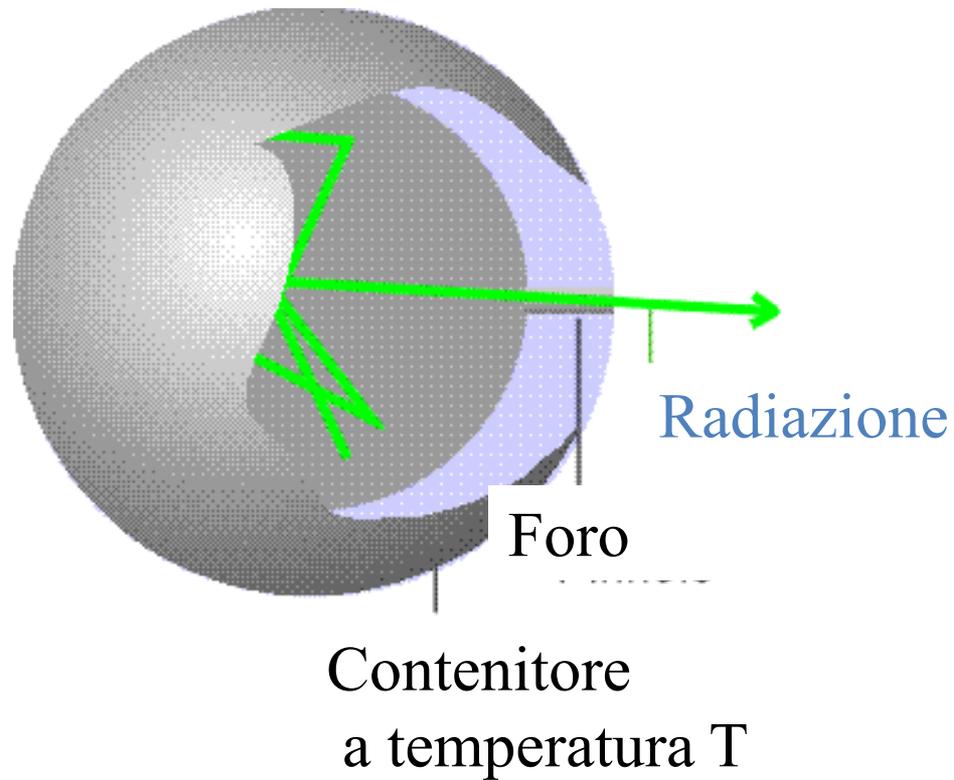
Hole in Cavity

Corpo nero

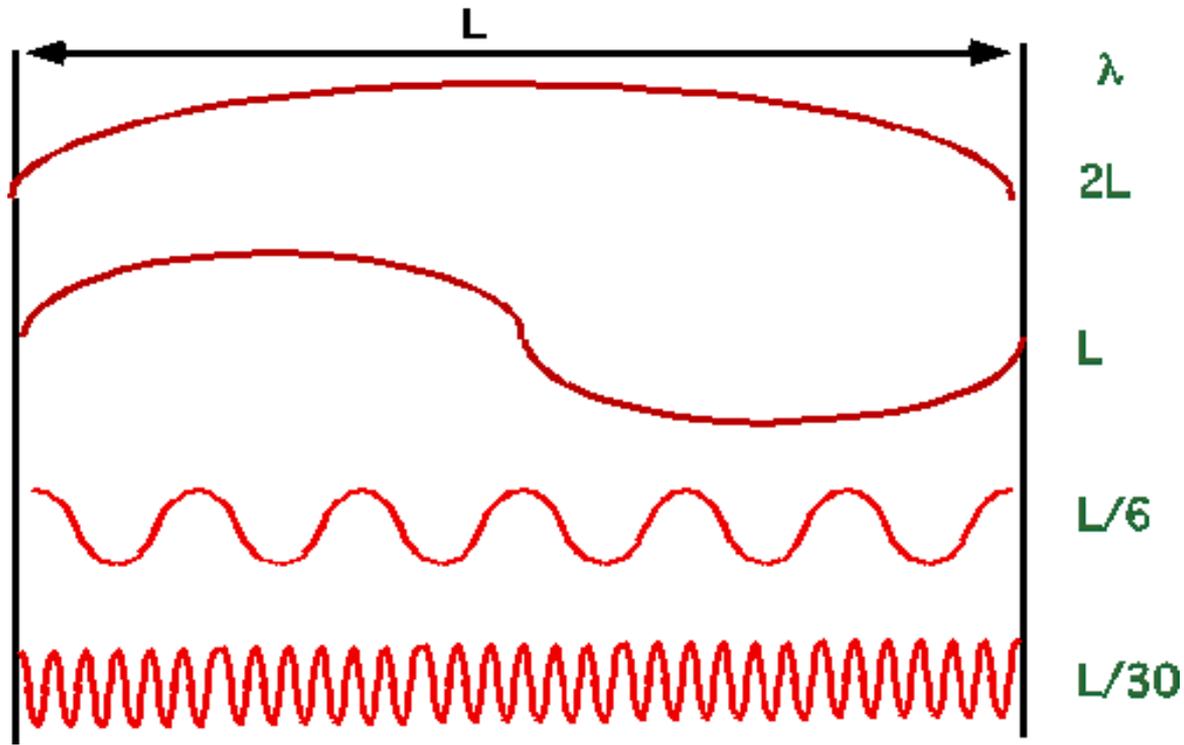
Tutta la radiazione che entra attraverso il foro viene assorbita

La radiazione emessa dipende solo dalla temperatura della scatola



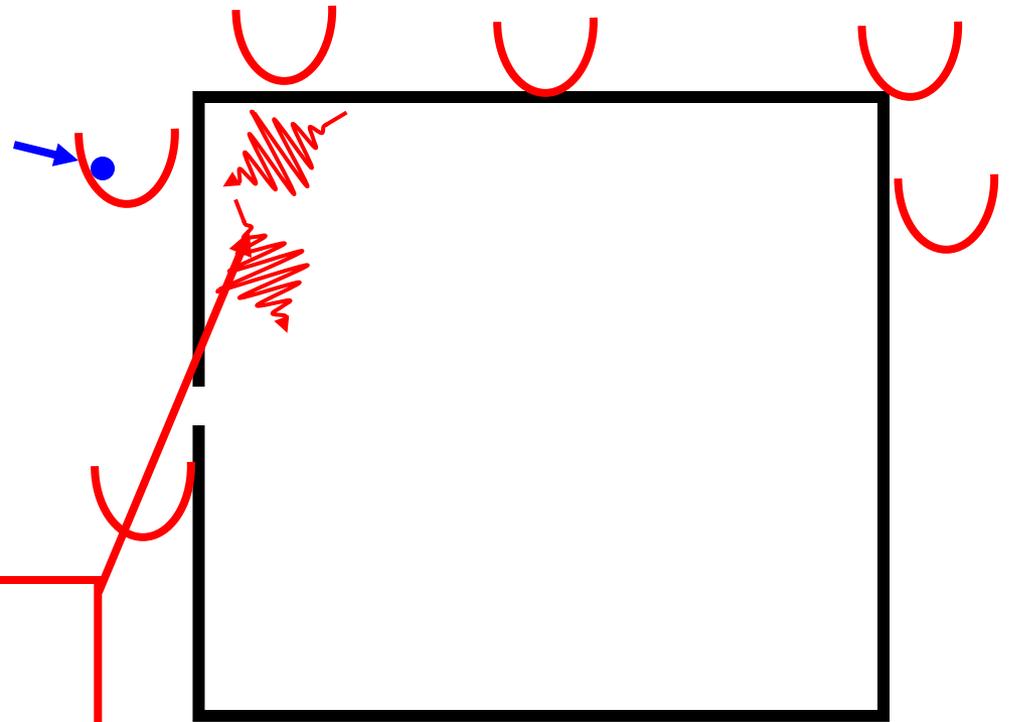


Ogni radiazione emessa viene riflessa molte volte prima di uscire attraverso il foro
La radiazione emessa è quindi in equilibrio termico con le pareti alla temperatura T



- Campo elettromagnetico: collezione di tutte le possibili frequenze (onde stazionarie)
- La presenza di radiazione di frequenza ν significa che l'oscillatore che emette quella frequenza è stato eccitato

Oscillatore armonico



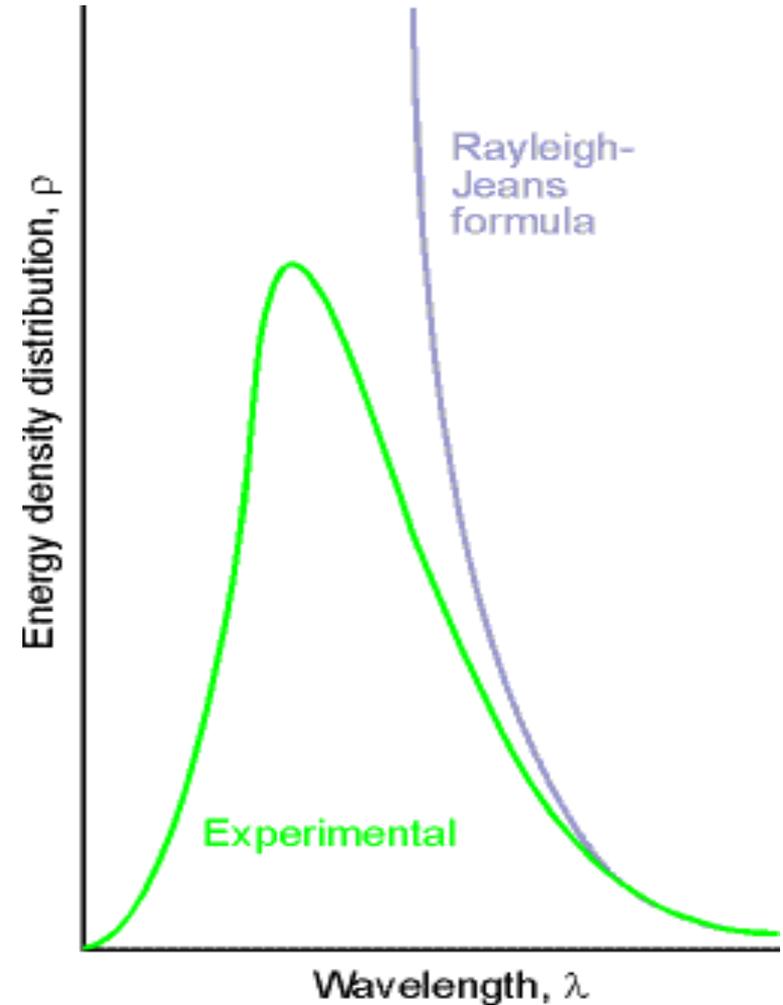
Radiazione assorbita ed emessa

Ogni oscillatore ha energia $\frac{1}{2} k T$:
principio di equipartizione

Secondo la fisica classica,
anche oggetti freddi
dovrebbero irradiare nelle
regioni del visibile e UV

CATASTROFE ULTRAVIOLETTA

Origine del problema:
ipotesi che l'energia vari in
maniera uniforme



La radiazione di corpo nero

Ogni oggetto a qualunque temperatura $T > 0$ irradia in forma di radiazione elettromagnetica; allo stesso modo assorbe parte della radiazione incidente

Legge di Stefan-Boltzmann:

$$I = \sigma T^4 \quad \left(\sigma \sim 5.7 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \right)$$

Interpretazione classica: gli atomi che costituiscono l'oggetto vibrano; più l'oggetto è caldo e più la vibrazione è veloce e quindi la frequenza è alta

Corpo nero: fatti sperimentali e calcolo classico

- **Legge di Wien:** lo spettro di emissione di un corpo nero ha un picco a

$$\lambda_{\max} = \frac{2.9 \mu m}{T / 1000 K}$$

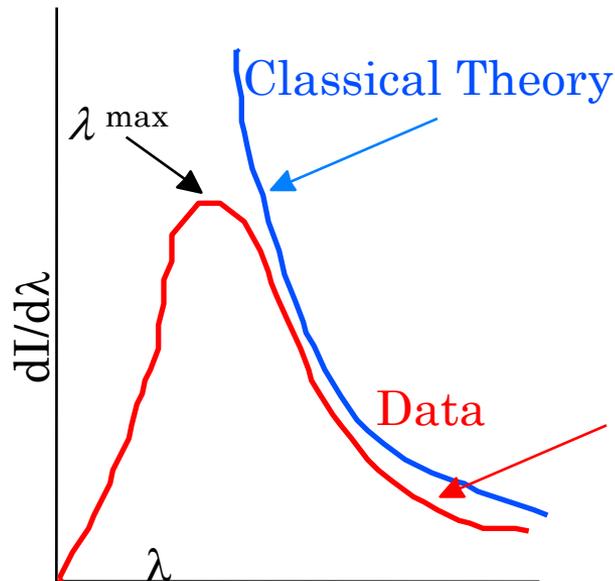
Esempio: il sole, approssimato da un assorbitore perfetto, ha $T \sim 6000 \text{ K}$

$$\frac{dI}{d\lambda} = 8\pi \frac{k_B T}{\lambda^4} \Rightarrow \frac{dI}{dE} = \frac{dI}{d\lambda} \left| \frac{d\lambda}{dE} \right| \propto E^2$$

Calcolo classico (Raileigh-Jeans)

Se il corpo nero è un insieme di oscillatori che possono assumere qualunque frequenza, e che in transizioni di livello emettono/assorbono *quanti* di energia:

$$\frac{dI}{d\lambda} = 2\pi c \frac{k_B T}{\lambda^4}$$



Non ha un massimo; tutto dovrebbe emettere nel blu e oltre, e una catastrofe ultravioletta dovrebbe succhiare via tutta l'energia

L'ipotesi di Planck

- *Calcolo classico: se il corpo nero è un insieme di oscillatori che possono assumere qualunque frequenza:*

$$\frac{dI}{d\lambda} = 2\pi c \frac{k_B T}{\lambda^4}$$

- **Planck:** Il calcolo classico è accurato nel limite di grandi lunghezze d'onda.

$$\frac{dI}{d\lambda} = 2\pi c \frac{hc}{\lambda^5 \left(e^{hc/\lambda k_B T} - 1 \right)}$$

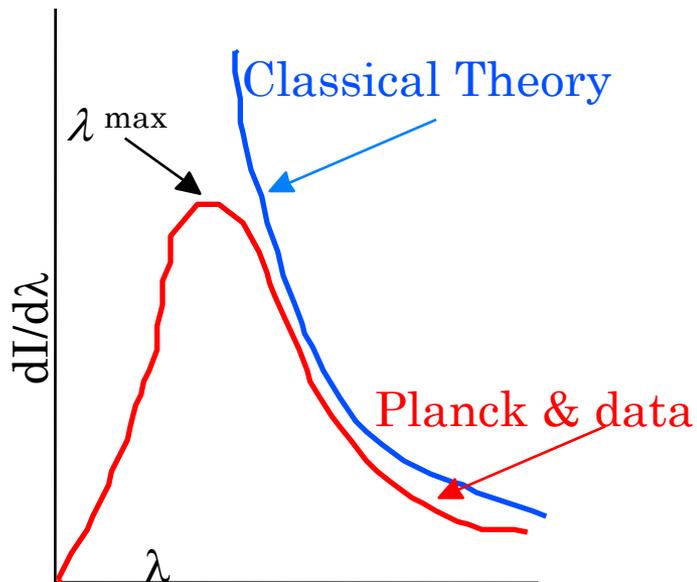
Planck: Il calcolo classico è accurato nel limite di grandi lunghezze d'onda.

Per eliminare la divergenza ultravioletta, si suppone che la radiazione possa avere solo frequenze che soddisfano alla

$$E = h \nu$$

Si ha:

$$\frac{dI}{d\lambda} = 2\pi c \frac{hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)}$$



Fitta i dati sperimentali per $h \sim 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

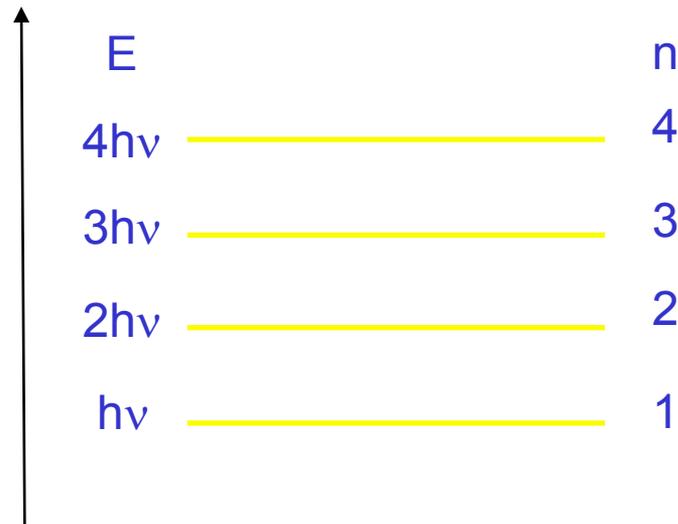
Interpretazione dell'ipotesi di Planck

- **Planck:** Il calcolo classico è accurato nel limite di grandi lunghezze d'onda, ed è il limite per $h \rightarrow 0$

$$\frac{dI}{d\lambda} = 2\pi c \frac{hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} \xrightarrow[\circ \lambda \rightarrow \infty]{h \rightarrow 0} 2\pi c \frac{hc}{\lambda^5 (hc/\lambda k_B T)} = 2\pi c \frac{k_B T}{\lambda^4}$$

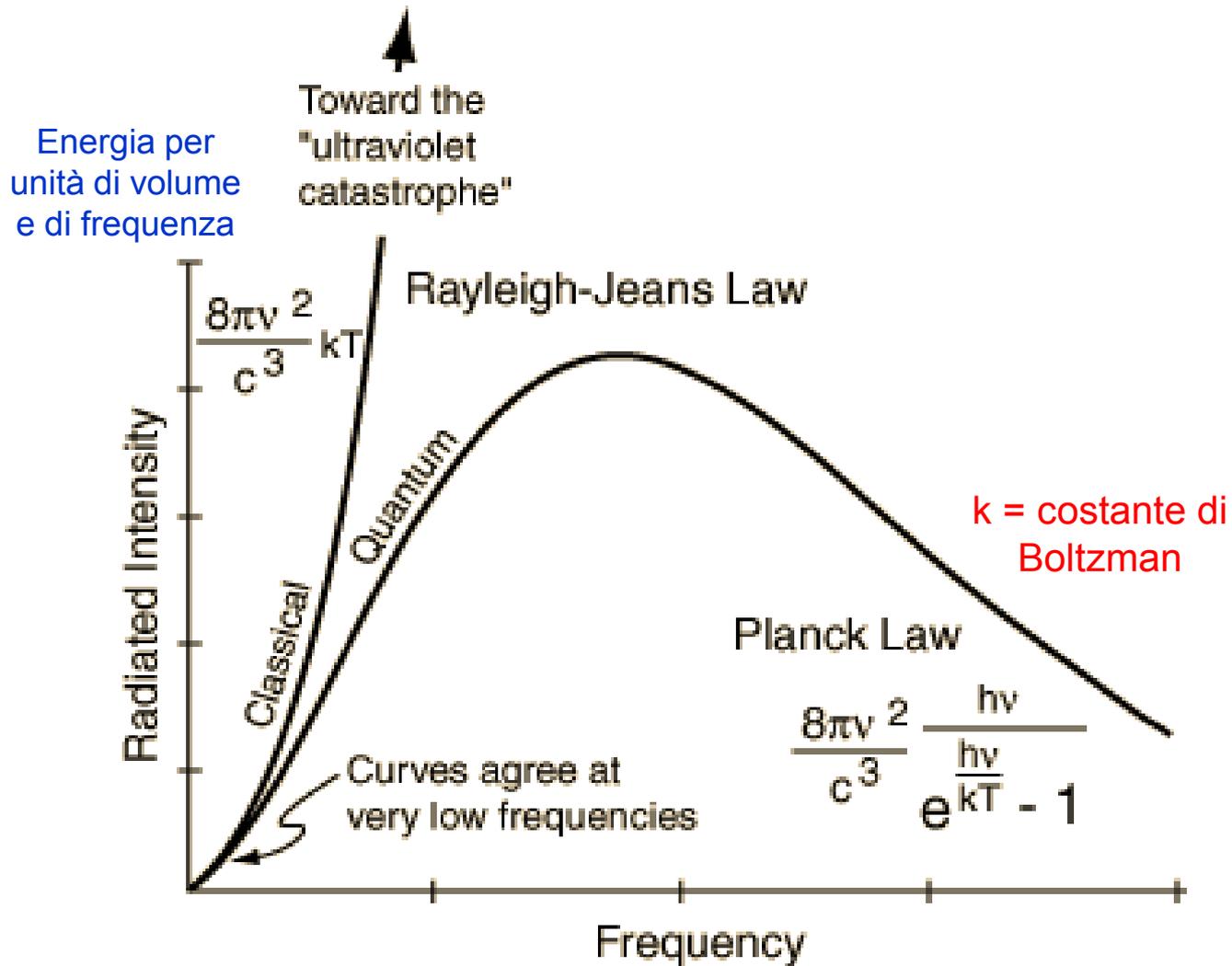
- Gli oscillatori elementari possono assumere solo energie *quantizzate* che soddisfano alla relazione $E = nh\nu$, dove h è una costante universale

- n è chiamato numero quantico

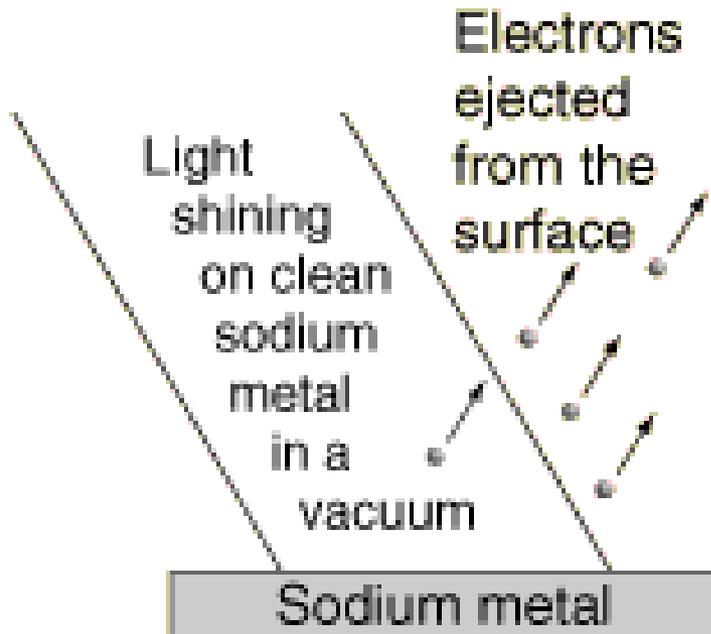


- Le transizioni di livello vengono accompagnate dall'emissione/assorbimento di quanti di radiazione (fotoni)
- La fisica quantistica coincide con la fisica classica nel limite $h \rightarrow 0$

Densità di energia del Corpo Nero in funzione della frequenza



L'effetto fotoelettrico



Gli aspetti incomprensibili dell'effetto fotoelettrico quando si incominciò ad osservarlo erano:

1. Gli elettroni → emessi immediatamente - nessun ritardo
2. Un aumento della intensità della luce → aumento del numero di fotoelettroni, **non della loro energia cinetica**
3. Luce rossa → nessuna emissione di elettroni, **qualunque sia la sua intensità**
4. Debole luce violetta → emissione di pochi elettroni, **energia cinetica > luce più intensa di frequenza minore**

L'effetto fotoelettrico

- Consiste nell'emissione di elettroni dalla superficie di un materiale o dagli atomi di un gas per assorbimento di luce (onde em.).
- La fisica classica spiegherebbe l'effetto, dal momento che la luce cede agli elettroni energia e quantità di moto. Se l'energia trasportata dall'onda nel tempo per unità di superficie è data da

$$I\Delta t = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2 c \Delta t$$

ci si aspetta che l'effetto avvenga se l'intensità dell'onda, che dipende dal quadrato dell'ampiezza, è sufficientemente elevata.

L'effetto fotoelettrico

- Questo è vero solo in parte. Se l'effetto fotoelettrico avviene, aumentare produce solo l'aumento del numero degli elettroni emessi. Il processo di emissione di ciascun elettrone non dipende da $I\Delta t$
- Se illuminiamo la superficie con una luce intensa ma con frequenza inferiore ad una frequenza di soglia, che dipende dal materiale.

$\nu < \nu_0$  No Effetto Fotoelettrico

$\nu > \nu_0$  Escono invece elettroni con energia cinetica massima proporzionale a $\nu - \nu_0$

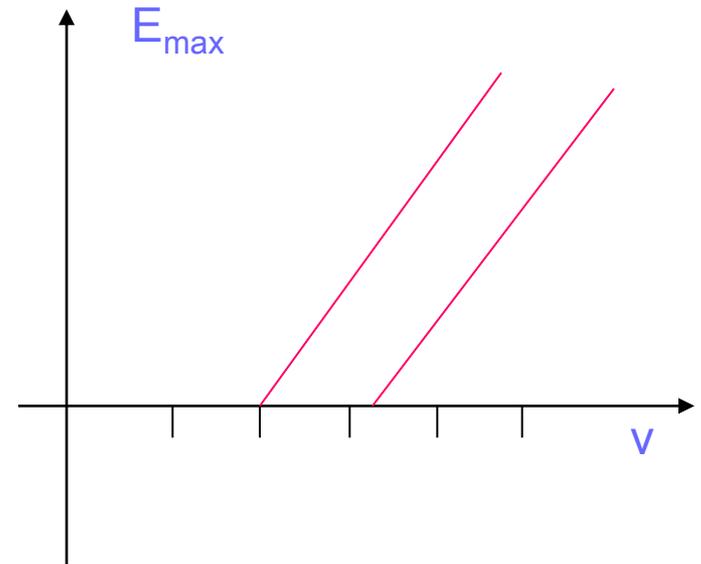
L'effetto fotoelettrico

Dipendenza della energia cinetica massima degli elettroni dalla frequenza della radiazione incidente

L'effetto ha luogo solo sopra ciascuna soglia di frequenza propria di ciascun materiale.

Na $\nu_0 = 5,50 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (arancio)

Li $\nu_0 = 5,85 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (giallo)



Nell'interazione con il singolo elettrone la radiazione presenta un aspetto corpuscolare, cede un quanto di energia pari a $h\nu$, indipendentemente dall'intensità della radiazione.

Se W è l'energia minima che devo spendere per far uscire l'elettrone dal materiale,



L'elettrone non uscirà se $h\nu < W$, altrimenti l'effetto fotoelettrico ha luogo e l'energia cinetica massima con cui esce l'elettrone è $E_{\max} = h\nu - W = h(\nu - \nu_0)$

Interpretazione di Einstein

- Se la frequenza viene mantenuta costante e V è diretto in modo tale da opporsi al flusso, la corrente diviene 0 per un certo valore del potenziale $V = -V_s$. V_s non dipende da I
 - Quindi gli elettroni lasciano la superficie con una distribuzione di energie cinetiche che ha un massimo a eV_s
- V_s dipende dalla f della luce incidente: $eV_s = K_{max} = h\nu - E_0$

■ 1905: Einstein :

- L'energia è trasportata da "pacchetti" chiamati fotoni
- Se la radiazione ha lunghezza d'onda $\lambda = c/\nu$ l'energia di ogni fotone è

$$E = hf = \frac{h}{2\pi} 2\pi f \equiv \hbar$$

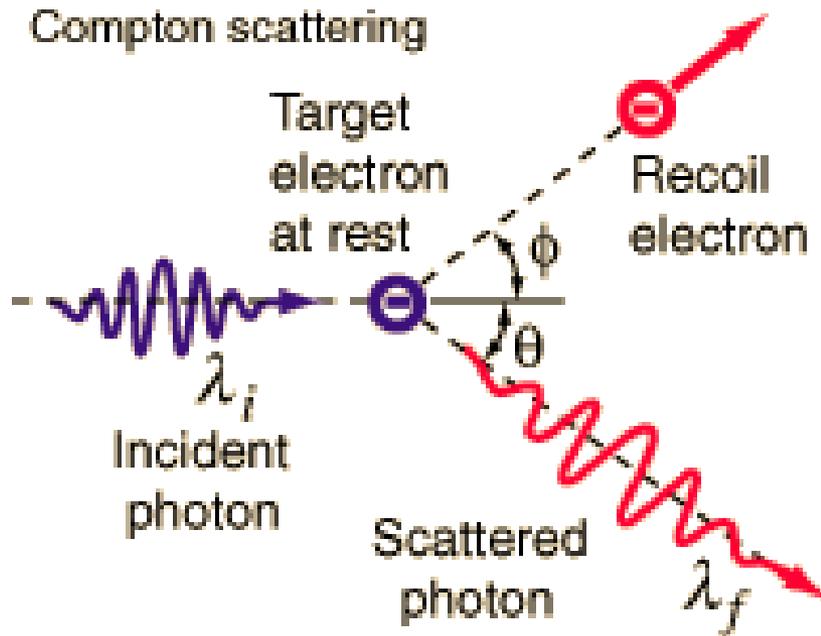
- La radiazione di frequenza ν ha grande intensità se composta da molti fotoni e piccola intensità se composta da pochi fotoni



natura corpuscolare (singole particelle) della radiazione

Natura particellare della luce

Scattering Compton

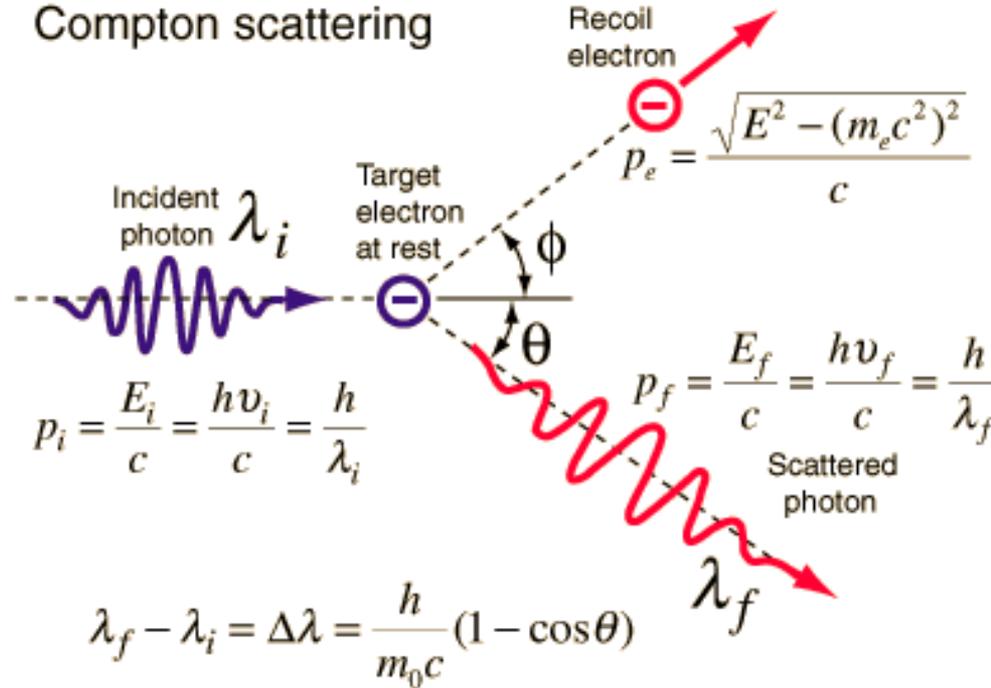


Compton osservò la deflessione di raggi X da parte di elettroni, trovando che i raggi X deflessi avevano una **lunghezza d'onda più grande di quella dei raggi incidenti**. La variazione della lunghezza d'onda aumentava con l'angolo di deflessione, secondo la formula (di Compton):

$$\lambda_f - \lambda_i = \Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta)$$

Compton spiegò i dati **assumendo una natura particellare della luce (fotoni) ed applicando la conservazione dell'energia e dell'impulso alla collisione tra un fotone e l'elettrone**. Il fotone deflesso ha un'energia minore e quindi una maggiore lunghezza d'onda, secondo la **relazione di Planck**.

Compton scattering



L'espressione precedente per $\Delta\lambda$ può essere ottenuta imponendo la conservazione dell'energia e dell'impulso:

$$h\nu_i + m_e c^2 = h\nu_f + \sqrt{p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4} \quad \text{conservazione dell'energia}$$

$$\vec{p}_i = \vec{p}_f + \vec{p}_e \quad \text{conservazione dell'impulso}$$

La natura ondulatoria dell'elettrone

Louis DeBroglie → relatività e l'effetto fotoelettrico.



"particelle" con **proprietà ondulatorie**

Relativity

$$E = mc^2 = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$$

Kinetic energy term Rest mass energy term

rest mass = 0

Momentum of a photon

$$p = \frac{E}{c}$$

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{E}{c}$$

Wavelength-energy relation

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

for photon

The de Broglie Hypothesis

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

for electron?

Photoelectric effect

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}$$

Esperimento di Davisson- Germer.



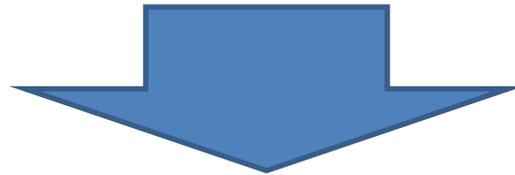
Figure di interferenza – in accordo con la lunghezza d'onda di DeBroglie – per l'urto di elettroni su cristalli di nickel.

DeBroglie Wavelength

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Proprietà ondulatorie della materia

Se la luce può avere manifestazioni corpuscolari, le particelle potrebbero essere soggette a fenomeni che richiedono di invocare la meccanica ondulatoria

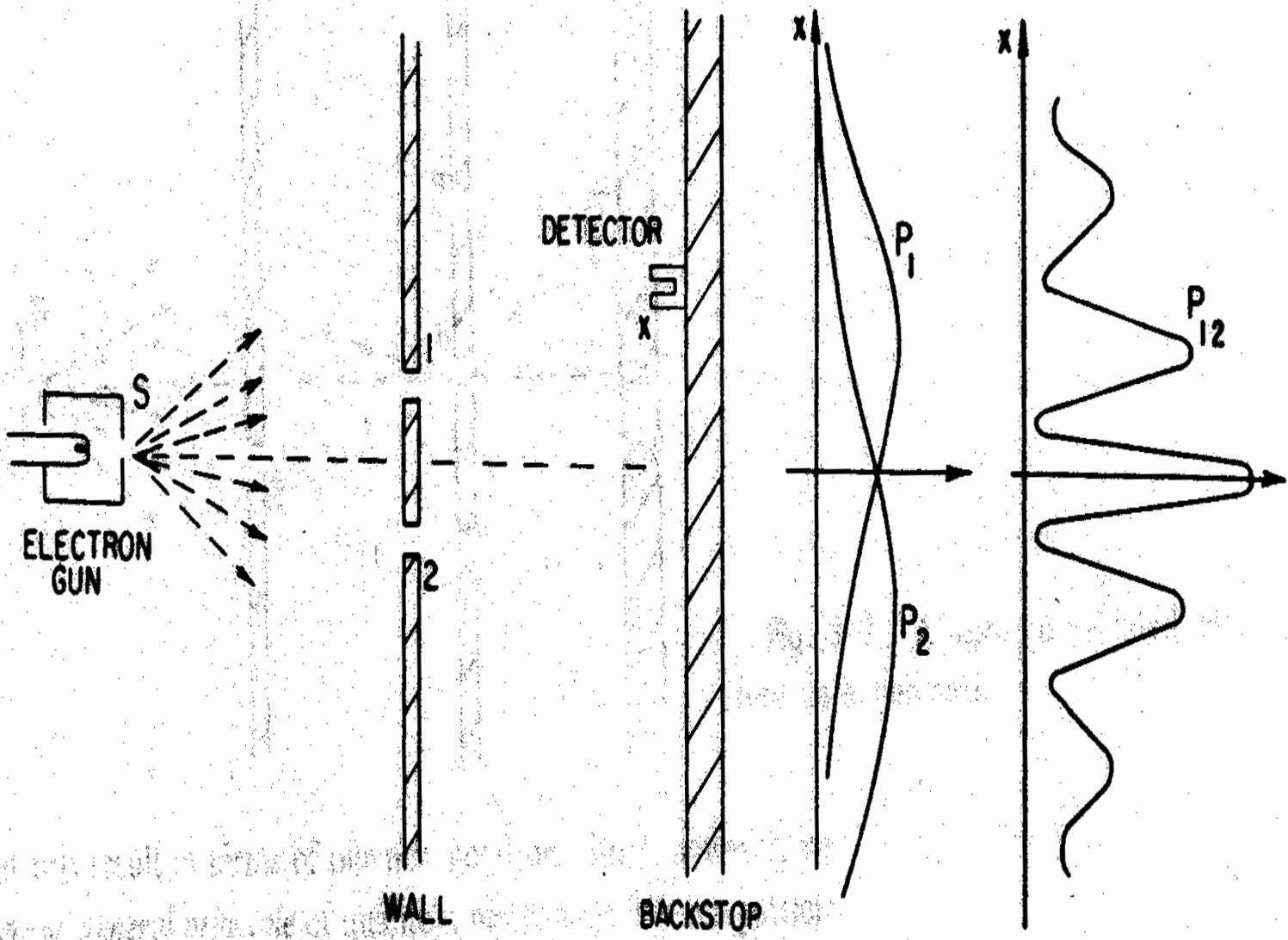


Un esperimento chiave: diffrazione degli elettroni (Davisson & Germer 1925)

Se gli elettroni fossero onde, si manifesterebbero proprietà diffrattive...



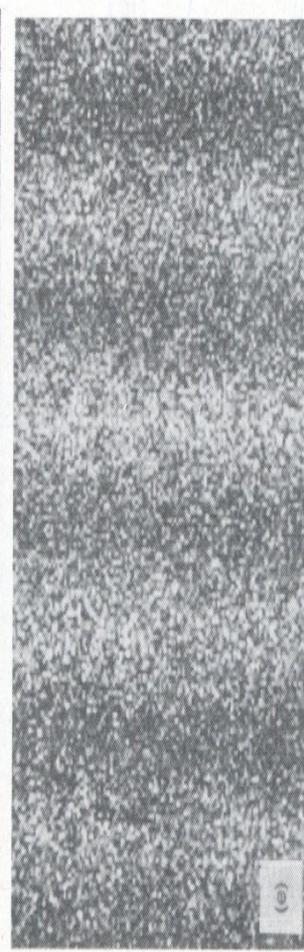
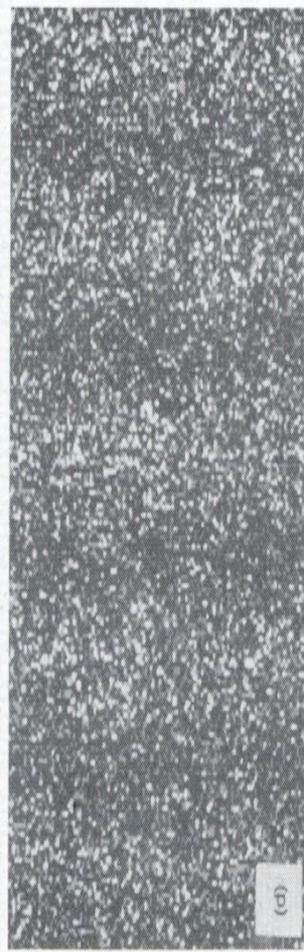
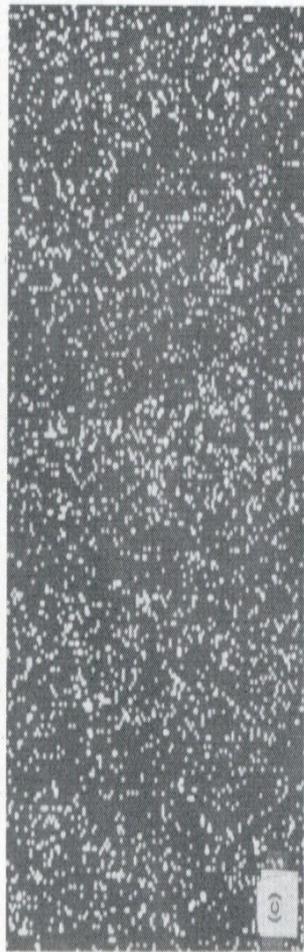
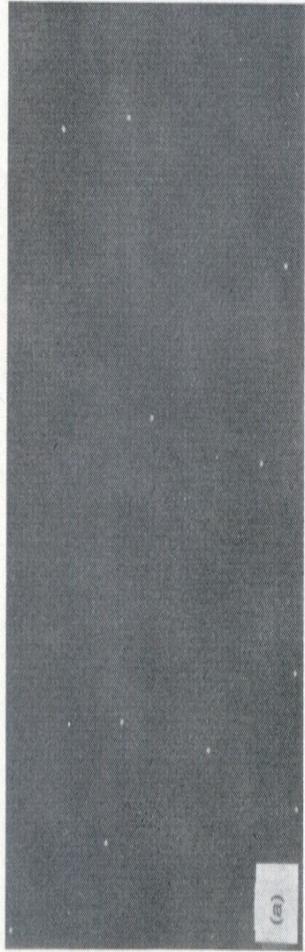
Gli elettroni manifestano patterns di diffrazione



(a)

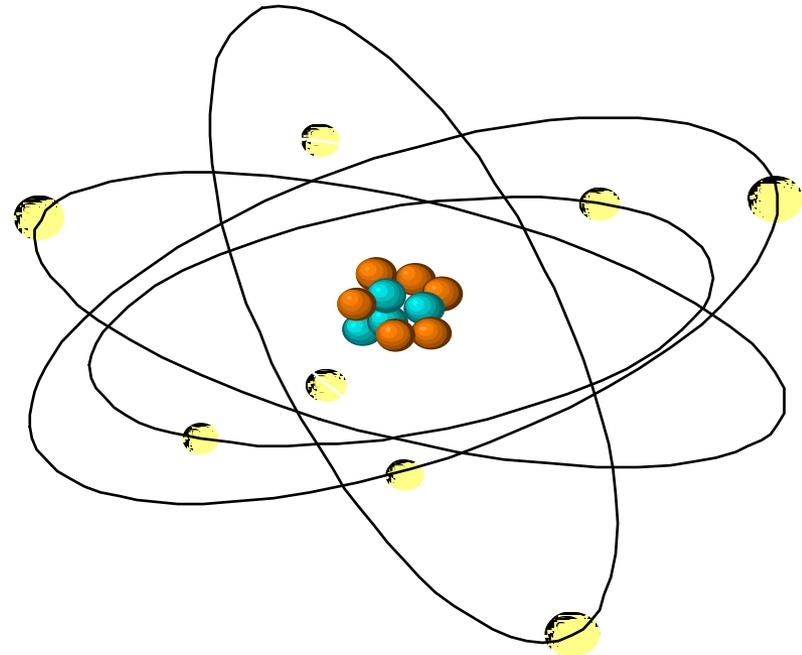
(b)

(c)



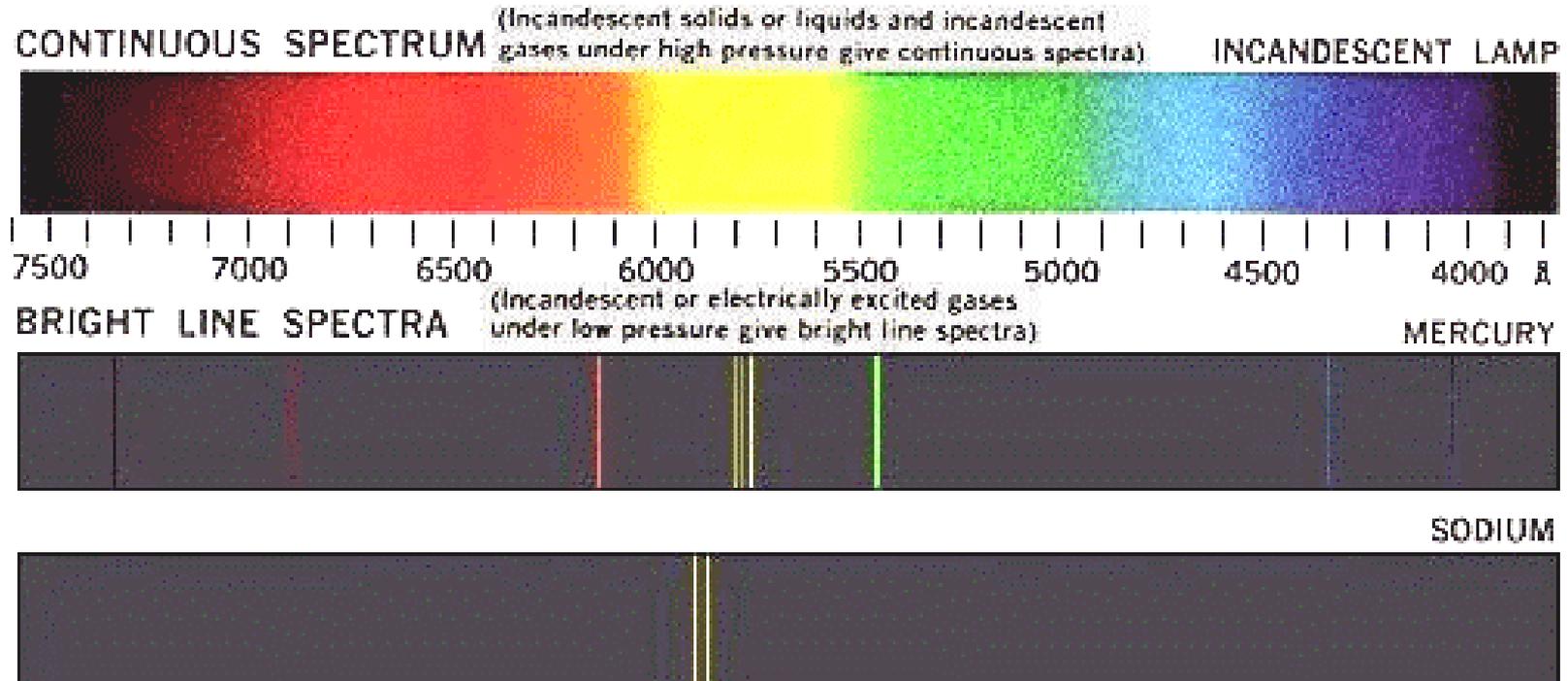
L'atomo

- All'inizio del 900 era noto che l'atomo era costituito da un nucleo pesante di carica positiva e da elettroni negativi "leggeri": fu naturale quindi pensare che gli elettroni "orbitassero" attorno al nucleo.
- Conseguenze secondo la fisica classica:
 - Qualunque orbita ellittica dovrebbe essere consentita
 - Gli elettroni, essendo soggetti a un moto accelerato, dovrebbero irraggiare e cadere nel nucleo
 - Lo spettro dell'irraggiamento dovrebbe essere continuo



Spettri di emissione

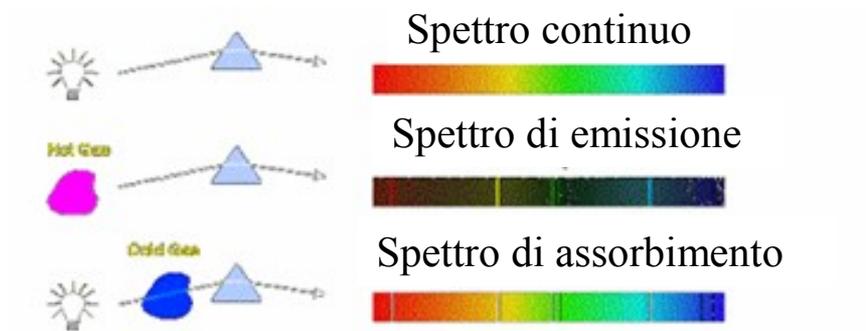
- Atomi di un elemento emettono luce con spettro di energia discreto



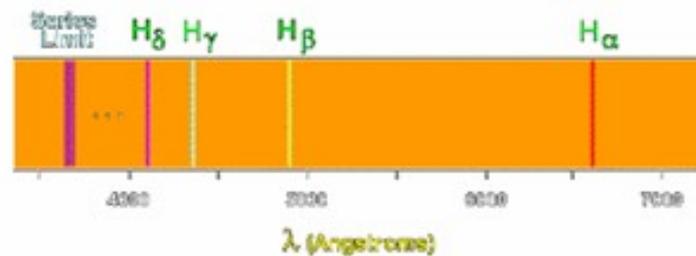
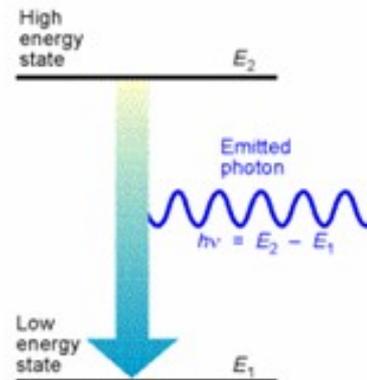
Per l'idrogeno $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ $m < n$ interi

R_H legata "numerologicamente" a h

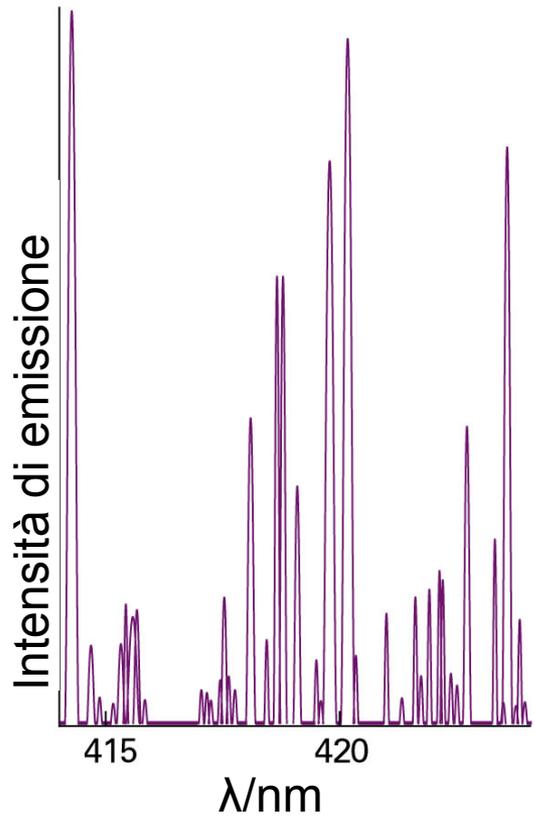
Spettri atomici e molecolari



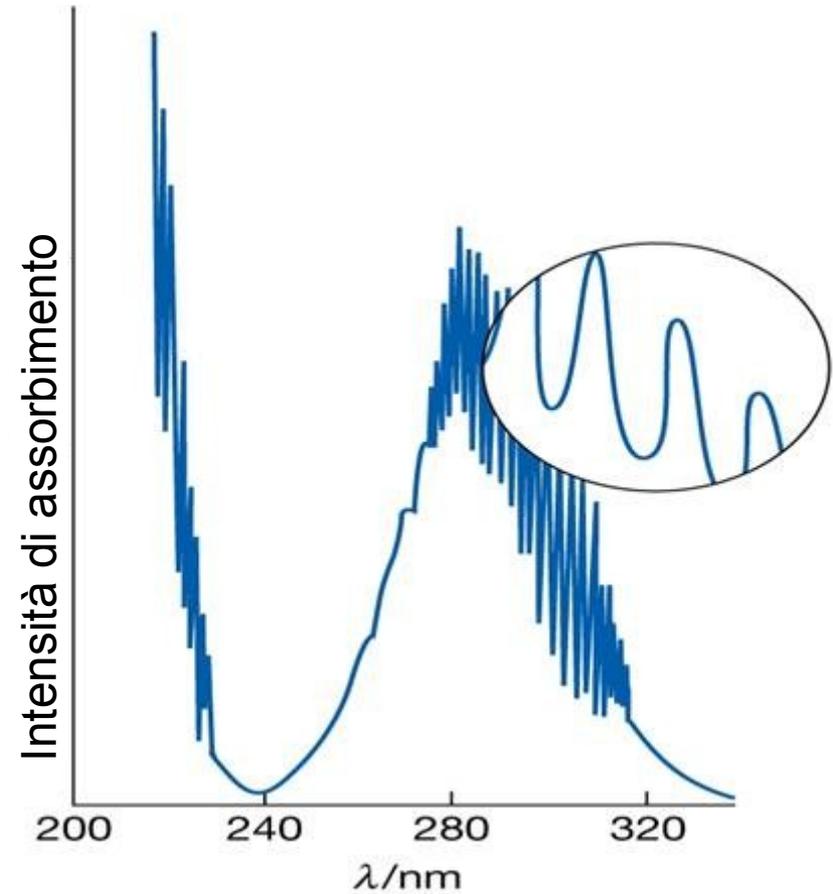
Spettro di emissione



Spettri atomici e molecolari

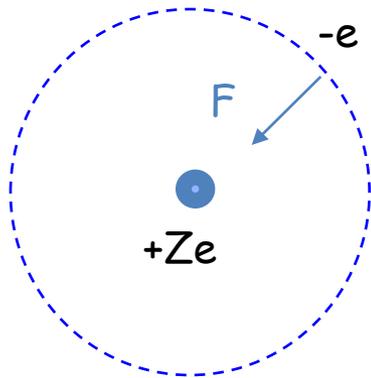


Fe

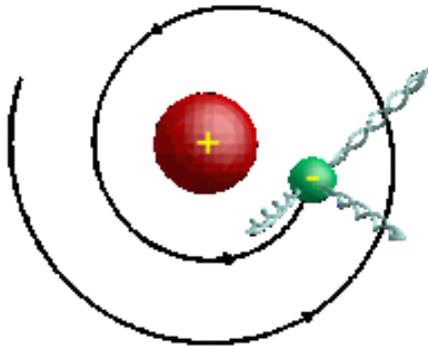


SO₂

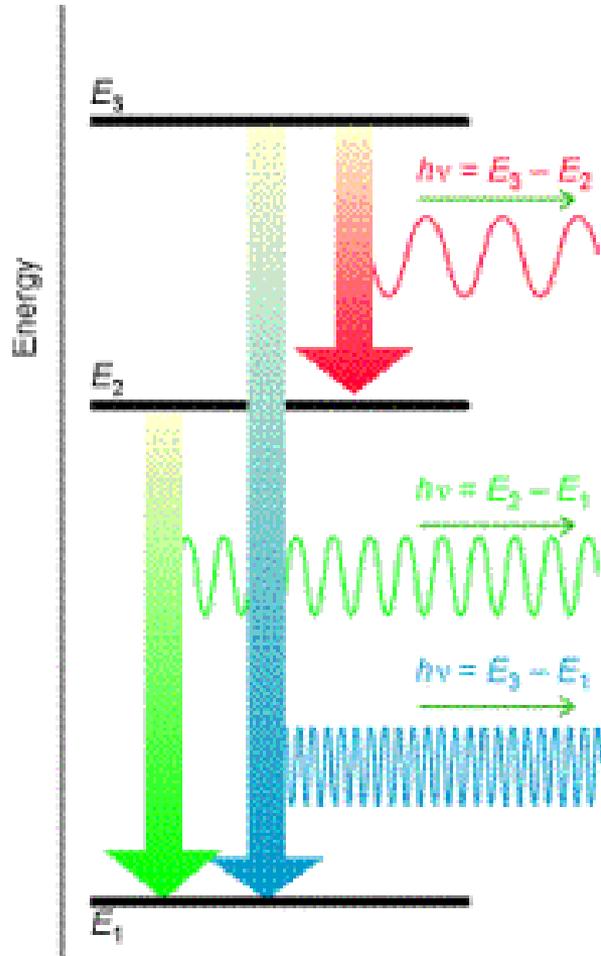
Atomo e Fisica Classica



Un elettrone in moto attorno al nucleo
Moto circolare : l'elettrone accelera
Cariche accelerate emettono radiazione



L'elettrone perde energia
Cade sul nucleo in circa 10^{-9} secondi
Variando il moto la frequenza emessa varia con
continuità
Il modello planetario non conduce ad atomi
stabili



Le linee dello spettro appaiono perché la molecola emette un fotone passando da un livello energetico discreto ad un altro livello

$$\Delta E = h \nu$$

L'ipotesi di de Broglie

- Qual e' la lunghezza d'onda associata a una particella ?

Ipotesi di de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \Rightarrow p = \hbar$$

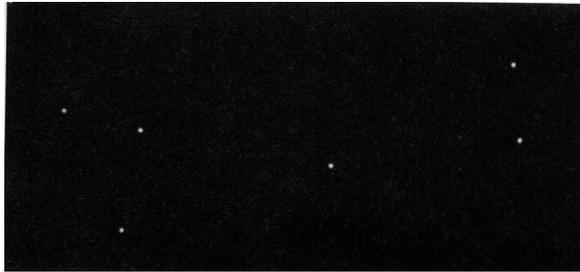
$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{(6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js})}{(9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg})(10^7 \text{ m/s})} = 7.28 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

- Spiega I risultati di Davisson e Germer...

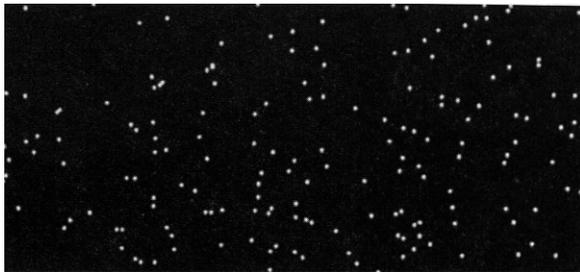
Esempio: qual 'e' la lunghezza d'onda associata a un elettrone che si muove a 10^7 m/s

(piu' piccola della dimensione di un atomo; notare la dipendenza da m)

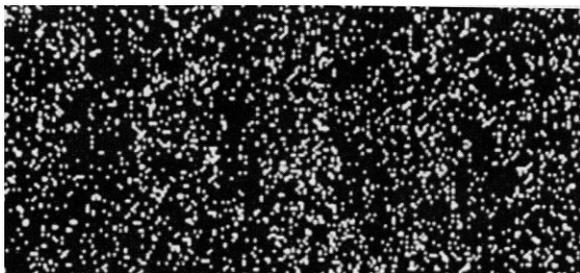
Interferenza di elettroni



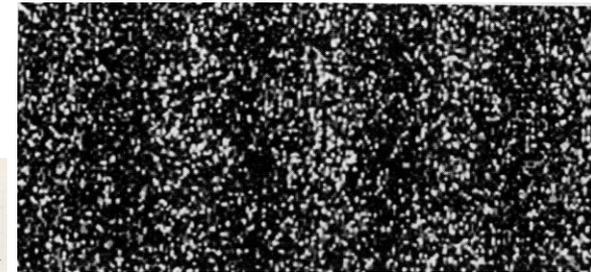
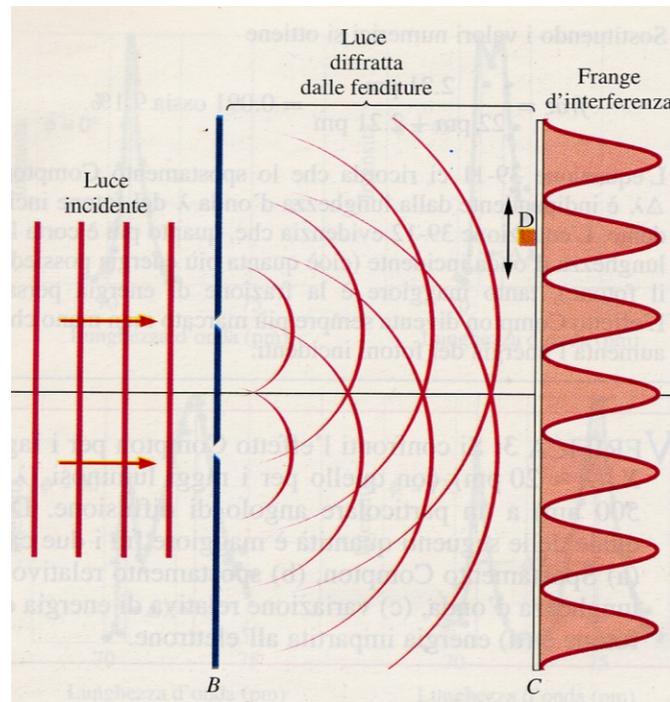
7 elettroni



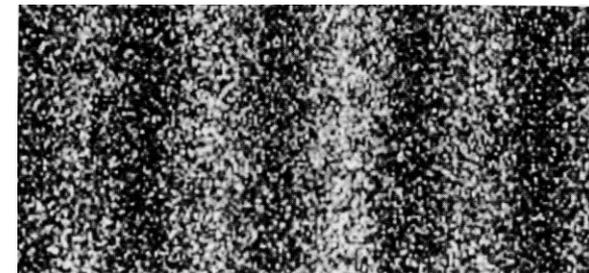
100 elettroni



3000 elettroni



20000 elettroni



70000 elettroni

Gli elettroni in un atomo: modello semiclassico

- Supponiamo che le orbite degli elettroni in un atomo per le quali l'onda e' stazionaria possano essere le sole orbite stabili...

$$\lambda = \frac{h}{p} \Rightarrow 2\pi r = \frac{nh}{p} \Rightarrow pr = L = n\hbar$$

$$2\pi r = n\lambda \quad n=1,2,3,\dots$$

- Il momento angolare è quantizzato
(quest'ipotesi era stata formulata da Bohr come postulato)

Livelli energetici dell'atomo di idrogeno

- Dalla relazione di de Broglie e dall'ipotesi di stazionarietà abbiamo ricavato che in un modello semiclassico il raggio dell'orbita dell'elettrone può assumere solo valori

$$r_n = \frac{\hbar}{k_e m e^2} n$$

- Più piccolo raggio (raggio di Bohr) $\rightarrow r_1 = \frac{\hbar}{k_e m e^2} = 0.0529 \text{ nm} \equiv a_0$

- Il raggio e l'energia sono in relazione:

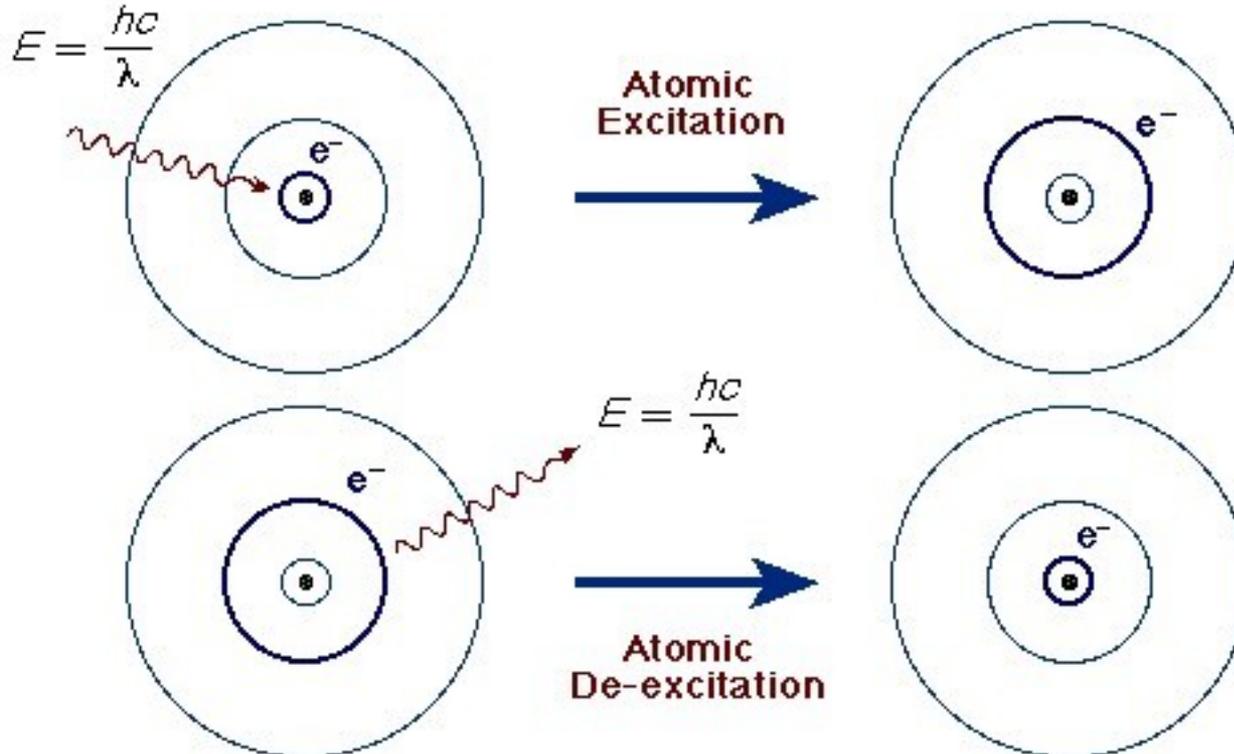
$$E = -k_e \frac{e^2}{2r}$$

- Quindi anche l'energia è quantizzata:

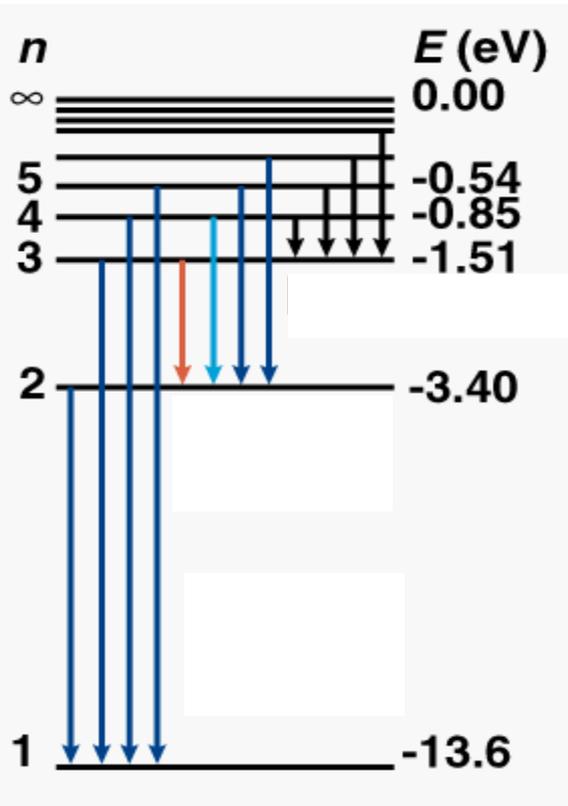
$$E_n = -k_e \frac{e^2}{2r_n} = -\frac{k_e e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

Transizioni di livello

E' immaginabile che un elettrone, nel passare da uno stato di energia E_i a uno stato di energia $E_f < E_i$, emetta un quanto di energia (fotone) tale che $f = (E_i - E_f)/h$ (si noti che questa fu una delle ipotesi di Bohr)



Transizioni di livello: quanti



- Passaggio da uno stato di energia E_i a uno stato di energia $E_f < E_i$, emissione di un fotone tale che $f = (E_i - E_f)/h$

$$f = \frac{E_i - E_f}{h} = k_e \frac{e^2}{2a_0 h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} = k_e \frac{e^2}{2a_0 hc} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \equiv R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$



Relazione di Balmer

(la situazione è simmetrica per lo spettro di assorbimento)

Limitazioni

- Modelli semiclassici con ipotesi ad hoc riescono quindi a spiegare i fenomeni... Tuttavia non possiamo dirci soddisfatti:
 - Non sappiamo perchè gli elettroni negli stati stazionari non irradiano
 - Non sappiamo quando una particella si comporta come onda e quando come particella



Superamento dei concetti di onda e di particella e
nella formulazione di una nuova fisica

Riepilogo

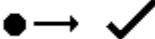
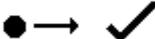
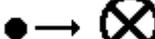
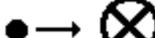
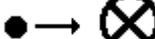
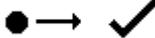
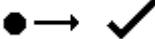
- A cavallo del '900 si pensava di avere una teoria completa della fisica (meccanica corpuscolare per le particelle e la meccanica ondulatoria per la radiazione)
- Radiazione di corpo nero
 - E' plausibile che l'energia di determinati sistemi sia quantizzata (fatto inspiegabile per la fisica classica)
 - Ruolo della **costante di Planck**, $h \sim 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
- La radiazione elettromagnetica manifesta proprieta' corpuscolari: in determinate condizioni la luce va considerata come un insieme di fotoni ciascuno con energia

$$E = hf \equiv \hbar$$

- Effetto fotoelettrico
- Effetto Compton

La dualità Onda-Particella per la luce

La luce consiste di particelle o di onde? La risposta dipende dai tipi di fenomeni che si osservano:

Fenomeno	Può essere spiegato in termini di onde	Può essere spiegato in termini di particelle
Riflessione	 ✓	 ✓
Rifrazione	 ✓	 ✓
Interferenza	 ✓	 ✗
Diffrazione	 ✓	 ✗
Polarizzazione	 ✓	 ✗
Effetto fotoelettrico	 ✗	 ✓
Compton scattering	 ✗	 ✓

I più comuni fenomeni luminosi osservati possono essere spiegati come **fenomeni ondulatori**. Tuttavia **l'effetto fotoelettrico e lo scattering Compton** suggerirono una **natura particellare** per la luce. Lo stesso **dualismo onda-particella** fu osservato anche per gli elettroni.

Funzione d'onda

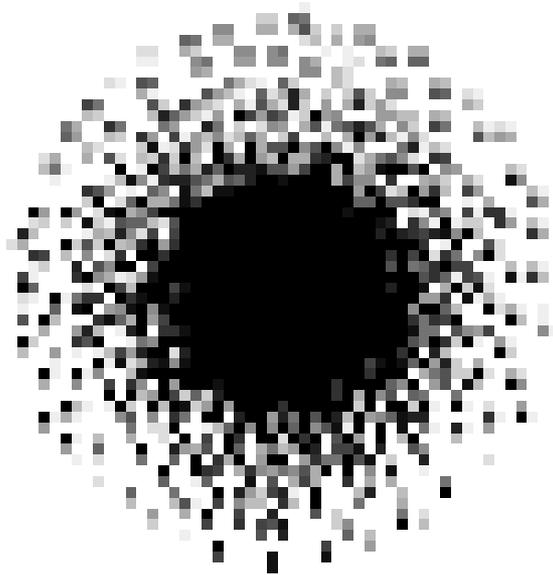
- Possiamo descrivere la posizione di una particella attraverso una funzione d'onda $\psi(\mathbf{r}, t)$. Tale assunzione assorbe i concetti classici di “onda” e di “particella” ad un tempo.
 - Il piu' piccolo spazio per ψ e' quello delle funzioni complesse !

Il quadrato della funzione d'onda e' l'intensita', e da' la probabilita' di trovare la particella in un determinato istante in un dato luogo:

$$dP(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV \Rightarrow P_V(t) = \int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV$$

L'atomo?

- Forse ora quando pensiamo a un atomo ci immaginiamo qualcosa di questo tipo:



...siamo sulla buona strada, ma la realta' e' piu' complessa...

Prime conclusioni della meccanica quantistica...

- A cavallo del '900 si pensava di avere una teoria completa della fisica (meccanica corpuscolare per le particelle e la meccanica ondulatoria per la radiazione) Esperimenti dimostrano che:
 - I livelli energetici di stati legati come gli elettroni negli atomi possono essere quantizzati
 - La radiazione elettromagnetica manifesta proprietà corpuscolari: in determinate condizioni la luce va considerata come un insieme di *fotoni* ciascuno con energia

$$E = hf \equiv \hbar$$

- Le particelle manifestano proprietà ondulatorie: in determinate condizioni vanno considerate come onde:

$$p = h / \lambda \equiv \hbar$$

$$(E, \vec{p}) = \hbar \vec{\omega}$$

- Ruolo della costante di Planck, $h \sim 6.6 \cdot 10^{-34}$ Js
- I concetti di onda e di particella possono venire unificati se gli enti fisici vengono descritti da funzioni d'onda $\psi(\mathbf{r}, t)$.

L'equazione d'onda...

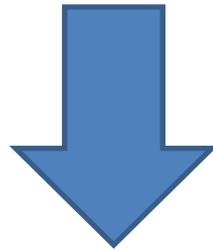
- Possiamo descrivere la posizione di una particella attraverso una funzione d'onda $\psi(\mathbf{r}, t)$. Tale assunzione assorbe i concetti classici di “onda” e di “particella” ad un tempo.

$$dP(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \Rightarrow P_V(t) = \int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV$$

- Il quadrato della funzione d'onda è l'intensità, e da la probabilità di trovare la particella in un determinato istante in un dato luogo:

Verso la meccanica quantistica moderna

- Principio di indeterminazione



- Principio di complementarità
- Sovrapposizione di stati
- Interferenza

Principi costituenti la Meccanica Quantistica

- La MQ, come **teoria matematica**, si basa principalmente sui seguenti **principi** :

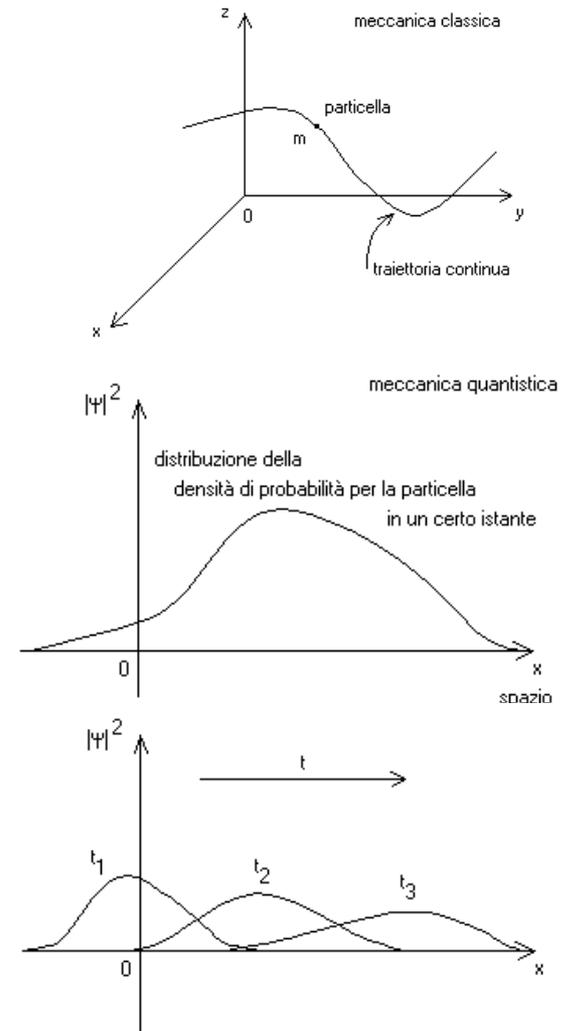
principio di indeterminazione di Heisenberg

principio di sovrapposizione

principio di corrispondenza

Principio di indeterminazione di Heisenberg

- E' il **principio fondamentale** (Heisenberg, 1927) su cui è basata l'intera MQ. Esso afferma in definitiva che in MQ **non esiste il concetto di traiettoria continua**
- Una **particella non può avere contemporaneamente** una **posizione** e una **quantità di moto** (massa · velocità) **definita** (contrariamente a quanto asserito dalla MC e relativistica)
- Si ha $\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$ (dove Δp è l' **indeterminazione** della quantità di moto della particella, Δx è l' **indeterminazione** della sua posizione e \hbar ("acca tagliato") vale $h/(2\pi)$)
- Siccome in MQ non esiste il concetto di traiettoria, la **particella è descritta** dalla **funzione d'onda** Ψ il cui modulo quadro $|\Psi|^2$ esprime la **densità di probabilità** che la particella si trovi in un certo **punto dello spazio** in un dato **istante di tempo**
- Allo **scorrere del tempo** la funzione d'onda **evolve**



Il principio di indeterminazione

La posizione e l'impulso di una particella non possono essere misurati simultaneamente **con precisione arbitraria**. Il prodotto delle incertezze delle due misure ha un minimo. Lo stesso principio vale per la misura contemporanea di energia e tempo.

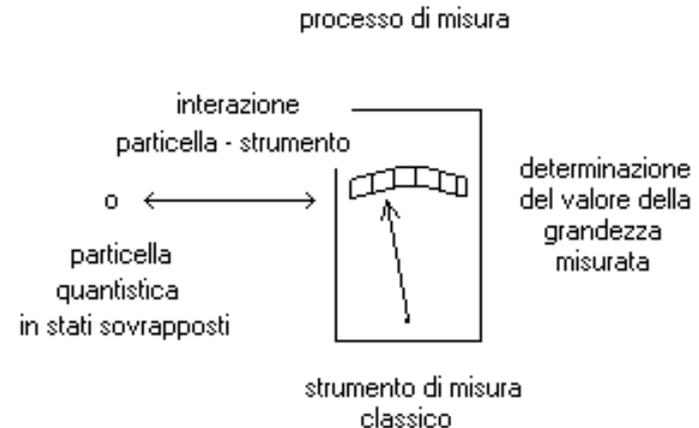
$$\Delta x \Delta p > \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta E \Delta t > \frac{\hbar}{2}$$

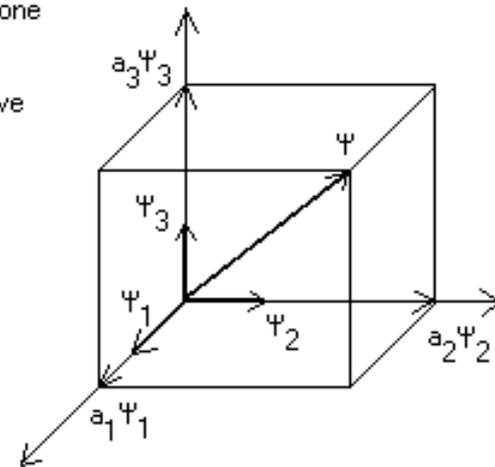
Questo principio non riguarda il limite proprio degli strumenti di misura, o limiti derivanti dalla accuratezza dei metodi sperimentali. Deriva dalle proprietà ondulatorie intrinseche alla descrizione quantistica della natura. Anche con strumenti e tecniche perfetti, questa incertezza rimane, intrinseca alla natura delle cose.

Principio di sovrapposizione

- Secondo la MQ una **particella può trovarsi simultaneamente in più stati** (diversi). Questo fatto, incomprensibile dal punto di vista della MC, va sotto il nome di **principio di sovrapposizione** (degli stati)
- Per esempio, una particella può avere **contemporaneamente diversi valori di energia**. Quando però viene fatta una **misura** di energia sulla particella se ne **evidenzia** un solo valore. In questo caso la particella viene fatta **interagire** con un **oggetto classico** (che segue la MC) detto **strumento di misura** le cui **modificazioni** ci forniscono un **valore della grandezza misurata**



sovrapposizione
di stati su 3
dimensioni
esemplificative



Principio di corrispondenza

- Come abbiamo già visto, le **grandezze fisiche** che **caratterizzano** una **particella quantistica** vengono **misurate** facendo **interagire** la particella con un **corpo** che segue la **meccanica classica**, il cosiddetto **strumento di misura**. Senza questo **processo di misura** una particella **esiste** in una **sovrapposizione di stati ognuno con la sua probabilità** e noi non siamo in grado di conoscerne le caratteristiche fisiche
- Per questo motivo possiamo affermare che la **MQ si basa sulla MC** e senza di essa non può esistere. Possiamo addirittura affermare che :

$$\text{MQ} \rightarrow \text{MC per } h \rightarrow 0$$

- Questo è ciò che afferma il **principio di corrispondenza**
- **Matematicamente** ciò si esprime affermando che ad ogni **grandezza** fisica classica **corrisponde** ad un **“operatore”** quantistico che **contiene** in sé tutti gli **autovettori** e gli **autovalori** corrispondenti a quella grandezza

Postulati della meccanica quantistica

1. Lo stato di un sistema di n particelle é descritto il piú completamente possibile da una funzione delle coordinate di posizione per le particelle q_i al tempo t , chiamata la funzione d'onda e identificata come $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$
2. La probabilitá di trovare il sistema in un volume $d\tau$ con coordinate q_1, q_2, \dots, q_n, t é dato da : $\Psi^*\Psi d\tau$, con Ψ^* il complesso coniugato.
3. Ad ogni osservabile fisica (posizione, energia, momento di dipolo) di un sistema é associabile un operatore lineare H .
4. Il valor medio di qualunque osservabile fisica corrispondente all'operatore P sará dato da:

$$\bar{P} = \frac{\int \Psi^* \hat{P} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

5. Ogni operatore per posizione, momento, tempo, energia sono definiti.
6. La funzione d'onda per un sistema può essere determinato dall'equazione di Schroedinger:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Postulati della meccanica quantistica

1. Lo stato di un sistema (atomo, molecola, ...) è descritto da una funzione d'onda
2. Una quantità osservabile (energia, momento di dipolo, posizione nello spazio) è governato da un dispositivo matematico detto operatore.
3. Il risultato di una misura su uno stato può essere ottenuto prendendo il valor medio dell'operatore sullo stato. Questo risultato è detto valore di aspettazione.
4. Una transizione tra due stati di un sistema può essere indotto da una perturbazione, che è misurata da un operatore.
5. La capacità della luce di indurre transizioni nelle molecole può essere calcolata dalla sua capacità di indurre momenti di dipolo che oscillano con la luce.
6. Le direzioni preferenziali per indurre i momenti di dipolo sono fissate rispetto alla geometria delle molecole.

Le proprietà della funzione d'onda

Ψ contiene tutte le informazioni fisiche (misurabili) sulla particella

$\Psi \int \Psi^* \Psi dV = 1$ se la particella esiste, la probabilità totale di trovarla è 1

Ψ è continua (insieme alla sua derivata)

Ψ permette il calcolo del valore medio (valore di aspettazione) di qualunque grandezza fisica

Ψ Per una particella libera è un'onda piana; ciò implica un preciso valore p dell'impulso e $p^2/2m$ dell'energia, ed una totale incertezza nella posizione

L'equazione di Schrödinger

$$\text{Kinetic Energy} + \text{Potential Energy} = E$$

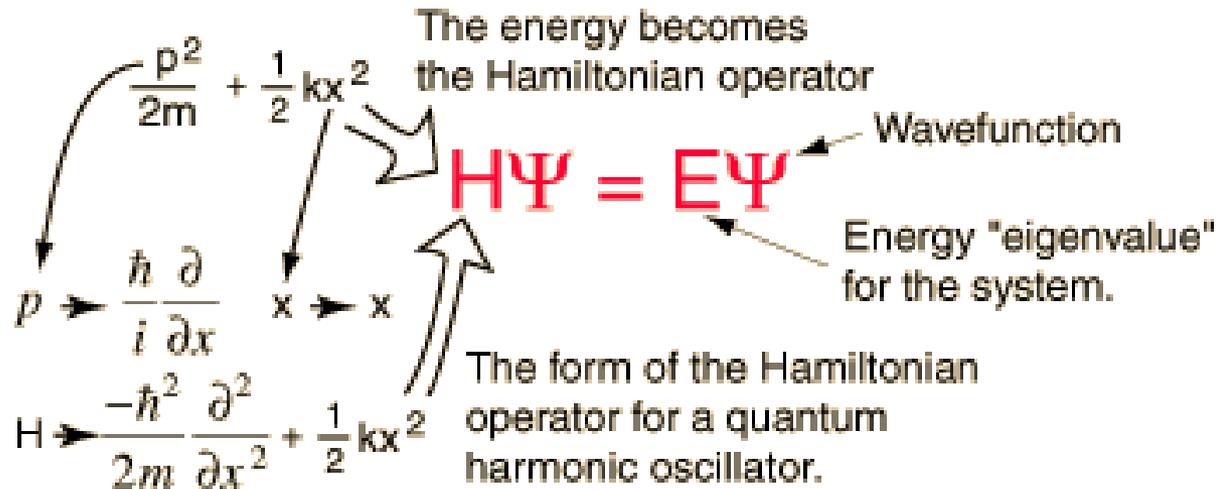
Classical
Conservation of Energy
Newton's Laws

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E \quad \text{Harmonic oscillator example.}$$

$$F = ma = -kx$$

Quantum
Conservation of Energy
Schrödinger Equation

In making the transition to a wave equation, physical variables take the form of "operators".



L'energia cinetica e potenziale sono trasformate **nell'operatore Hamiltoniano**, che agisce sulla funzione d'onda per generarne l'evoluzione nello spazio e nel tempo. L'equazione di Schrödinger dà l'energia quantizzata del sistema (i **possibili valori di E**) e la forma della funzione d'onda, a partire dalla quale altre proprietà fisiche possono essere calcolate.

L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

Per un potenziale generico U l'equazione di Schrödinger unidimensionale ed indipendente dal tempo è

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + U(x)\Psi(x) = E \Psi(x)$$

In 3 dimensioni assume la forma

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \right] + U(x, y, z)\Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

per coordinate cartesiane. Può essere scritta in modo più compatto, introducendo l'operatore **Laplaciano**

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

L'equazione di Schrodinger può quindi essere scritta come:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z) \right] \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad \hat{H} \Psi = E \Psi$$

L'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

L'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo, in una dimensione spaziale, ha la forma

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

Per una **particella libera**, per la quale $U(x) = 0$, la funzione d'onda, soluzione dell'equazione, può essere scritta come **un'onda piana**

$$\Psi(x,t) = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{h} p \quad \omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{h} E$$

Per altri problemi, cioè per **particelle soggette ad una forza**, il potenziale non nullo rende la soluzione più difficile. La dipendenza spaziale della funzione d'onda è fissata dall'equazione di **Schrödinger indipendente dal tempo** mentre l'evoluzione temporale da quella **dipendente dal tempo**

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Time evolution

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

Time independent equation

I postulati della Meccanica Quantistica

1. Il postulato della Funzione d'Onda:

Associata ad ogni particella che si muove in un campo di forze conservative vi è una funzione d'onda, la quale determina tutte le informazioni ottenibili sul sistema.

Ad ogni sistema fisico formato da una particella è associata una **funzione d'onda**. Questa funzione d'onda permette di ottenere tutte le informazioni possibili sul sistema. La funzione d'onda può anche essere complessa; è il prodotto con la funzione complessa coniugata che specifica la vera probabilità fisica di trovare la particella in un certo stato.

$\Psi(x, t)$ ampiezza di probabilità, calcolata in x, t

$\Psi^*(x, t) \Psi(x, t)$ probabilità di trovare la
particella in x, t

Probabilità in Meccanica Quantistica

La funzione d'onda rappresenta l'ampiezza di probabilità di trovare la particella in un certo punto dello spazio, ad un certo istante. La vera probabilità di trovare la particella è data dal prodotto della funzione d'onda (che può essere un numero complesso) con il suo complesso coniugato; il risultato è sempre un numero reale (l'analogo del quadrato, per una funzione complessa).

$$\Psi(x, y, z, t) = \text{ampiezza di probabilità}$$

$$\Psi^* \Psi = \text{probabilità}$$

Poiché la probabilità totale di trovare la particella da qualche parte deve essere = 1, la funzione d'onda deve essere normalizzata. Cioè la somma delle probabilità, estesa a tutto lo spazio, deve essere 1. Ciò si esprime tramite l'integrale:

$$\int \Psi^* \Psi \, dV = 1 \quad dV = dx \, dy \, dz = \text{Volume infinitesimo}$$

La richiesta di avere funzioni d'onda normalizzabili svolge un ruolo molto importante nella ricerca delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger. Ad esempio, si può trovare che solo certi valori dell'energia permettono di ottenere soluzioni normalizzabili.

Il postulato degli operatori associati a grandezze fisiche

Per ogni osservabile fisica q esiste un operatore associato Q , il quale, quando opera su una funzione d'onda associata ad un valore definito di quella osservabile, dà come risultato la stessa funzione d'onda moltiplicata per quel valore dell'osservabile.

Per ogni **osservabile fisica** si introduce un **operatore matematico associato** che agisce sulla funzione d'onda, dando come risultato, in generale, un'altra funzione. Supponiamo che la funzione d'onda Ψ_n (autofunzione) sia associata ad un particolare valore q_n (autovalore) della osservabile e che l'operatore sia indicato con Q . L'azione dell'operatore è data da:

$$Q\Psi_n = q_n\Psi_n$$

L'operatore matematico Q estrae il valore q_n dell'osservabile, operando sulla funzione d'onda che rappresenta quel particolare stato del sistema. Questo processo è collegato alla teoria della misura in Meccanica Quantistica. Ogni funzione d'onda di un sistema quantistico può essere rappresentata come una combinazione lineare delle autofunzioni Ψ_n (si veda il **postulato del sistema completo**). Quindi l'operatore Q può essere usato per estrarre una combinazione lineare di autovalori, ciascuno moltiplicato per un coefficiente; questo è legato alla probabilità di ottenere come risultato della misura proprio l'autovalore corrispondente (si veda il **postulato del valore di aspettazione**).

Operatori in Meccanica Quantistica

Associato ad ogni grandezza misurabile di un sistema fisico vi è un **operatore quantistico**. In Meccanica Quantistica si descrivono i sistemi fisici mediante **onde (la funzione d'onda)**, piuttosto che tramite particelle il cui moto e la cui dinamica possono essere descritti con precisione dalle **equazioni deterministiche della Fisica di Newton**. Questi operatori possono essere rappresentati in vari modi. Alcuni sono elencati qui di sotto:

$f(x)$	Any function of position, such as x , or potential $V(x)$	$f(x)$
p_x	x component of momentum (y and z same form)	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$
E	Hamiltonian (time independent)	$\frac{p_{op}^2}{2m} + V(x)$
E	Hamiltonian (time dependent)	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$
KE	Kinetic energy	$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$
L_z	z component of angular momentum	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$

In questa rappresentazione (detta di Schrödinger) degli operatori, le posizioni e le loro funzioni non cambiano, mentre gli impulsi diventano derivate rispetto alla posizione. L'operatore dell'energia (Hamiltoniano) contiene derivate rispetto allo spazio ed al tempo.

L'evoluzione temporale

L'evoluzione temporale della funzione d'onda è data dalla equazione di Schrödinger dipendente dal tempo.

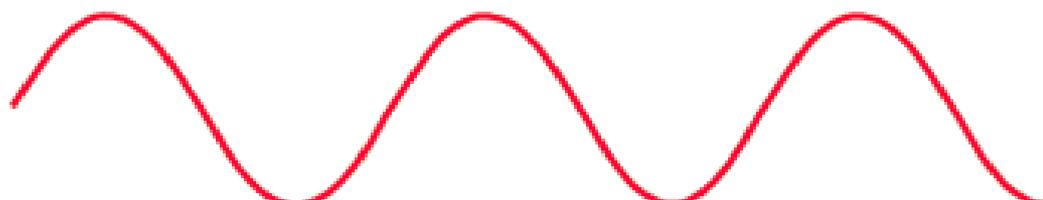
Se $\Psi(x,y,z; t)$ è la funzione d'onda di un sistema fisico ad un tempo t ed il sistema è libero da interazioni esterne al sistema, allora l'evoluzione nel tempo della funzione d'onda è data

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

dove H è l'operatore **Hamiltoniano** formato a partire dall'espressione dell'Hamiltoniana classica e sostituendo le osservabili classiche con i corrispondenti **operatori quantistici**. Il ruolo dell'**Hamiltoniano** nella dipendenza spaziale e temporale della funzione d'onda è espresso dalle **equazioni di Schrödinger**.

Una particella libera e l'equazione di Schrödinger

L'equazione di Schrödinger non può essere dedotta; la sua validità viene dal confronto con i dati sperimentali. La natura ondulatoria di un elettrone è chiaramente confermata da esperimenti come quello di Davisson-Germer. Ciò fa sorgere la domanda: "Cosa è questa natura ondulatoria?". La risposta, a posteriori, è che questa natura ondulatoria si manifesta attraverso la funzione d'onda dell'elettrone. La soluzione dell'equazione di Schrödinger per una particella libera è un'onda piana, la quale contiene la relazione di deBroglie per l'impulso e di Planck per l'energia.


$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

Ψ = wavefunction for electron

$$\Psi = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)$$

Using the deBroglie relationship

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = k \quad p = \text{electron momentum}$$

Using the Planck relationship

$$\omega = \frac{\hbar\omega}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} \quad E = \text{electron energy}$$

E' più facile mostrare la relazione con l'equazione di Schrödinger scrivendo l'onda piana in forma esponenziale usando la **relazione di Eulero**. Questa è l'espressione usuale per la **funzione d'onda di una particella libera**.

$$\Psi = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha)$$

Si può verificare che Ψ è autofunzione degli operatori impulso ed energia

$$P_{operator} \Psi = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = p \Psi \quad E_{operator} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E \Psi$$

$$P_{operator} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad E_{operator} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

Il collegamento con l'equazione di Schrödinger si può fare esaminando l'espressione per l'energia per particelle e per onde (fotoni)

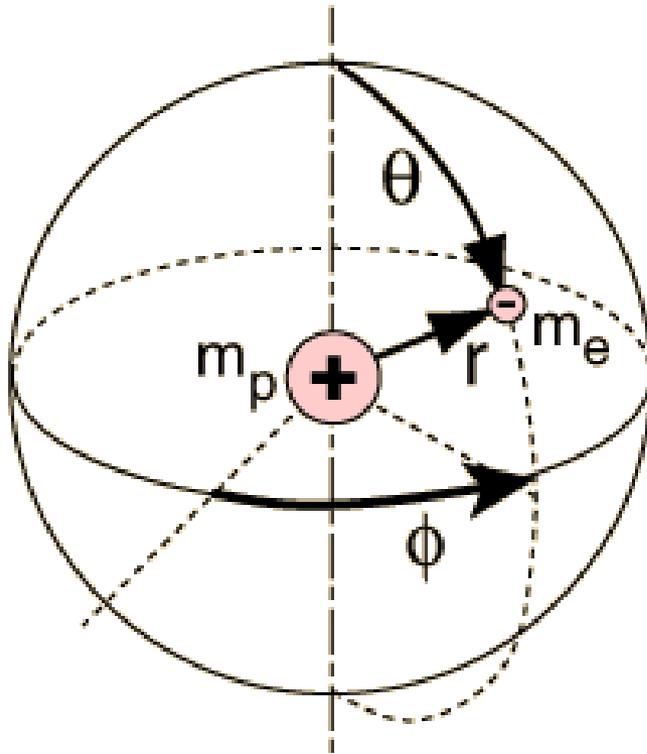
$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad \leftarrow \text{particle} \quad \mathbf{E} \quad \rightarrow \text{wave} \quad h\nu = \hbar\omega$$

Assumendo l'equivalenza di queste due espressioni and inserendo i loro corrispondenti operatori quantistici, ci porta all'equazione di Schrödinger

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

*Schrodinger equation for free particle
in one dimension.*

L'atomo di idrogeno



La soluzione dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno si ottiene più facilmente usando coordinate polari sferiche e **separando le variabili**, così che la funzione d'onda è rappresentata dal prodotto:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)P(\theta)F(\phi)$$

n ℓ m_ℓ
principal quantum number orbital quantum number magnetic quantum number

La separazione conduce a tre equazioni separate per le tre variabili spaziali, e le loro soluzioni portano ai **tre numeri quantici** associati con i livelli di energia dell'atomo di idrogeno.

I numeri quantici per l'atomo di idrogeno

La soluzione dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno richiede di imporre la condizione che le funzioni d'onda siano **normalizzabili**. Queste soluzioni, per le tre funzioni separate delle tre variabili, possono esistere soltanto se certe costanti che appaiono nelle equazioni assumono **valori interi**. Ciò porta ai numeri **quantici dell'atomo di idrogeno**:

$$R(r) \quad \begin{array}{c} \text{Solution exists} \\ \text{if and only if ...} \end{array} \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad H \Psi_{nlm} = E_n \Psi_{nlm} \quad E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

n = principal quantum number

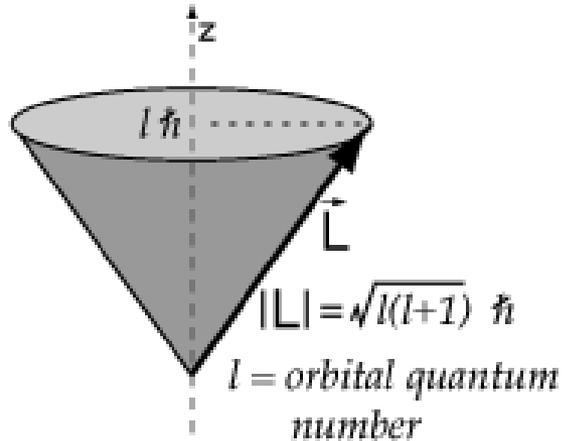
$$P(\theta) \quad \begin{array}{c} \text{Solution exists} \\ \text{if and only if ...} \end{array} \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \quad L^2 \Psi_{nlm} = \ell(\ell+1)\hbar^2 \Psi_{nlm}$$

l = orbital quantum number

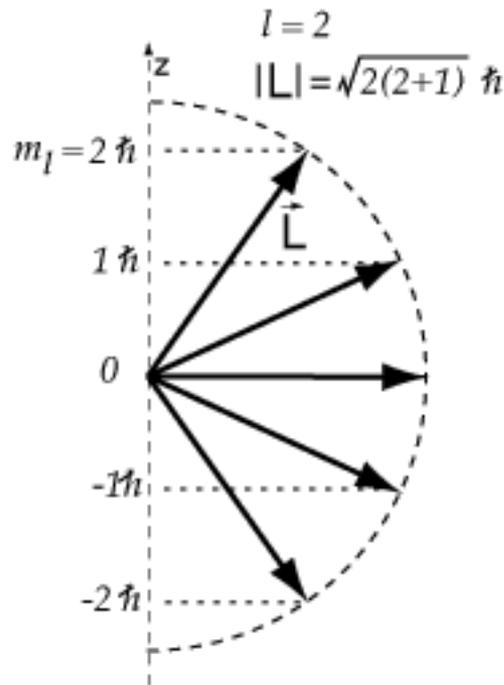
$$F(\phi) \quad \begin{array}{c} \text{Solution exists} \\ \text{if and only if ...} \end{array} \quad m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, +\ell \quad L_z \Psi_{nlm} = m_\ell \hbar \Psi_{nlm}$$

m_l = magnetic quantum number

Il modello vettoriale per il momento angolare orbitale



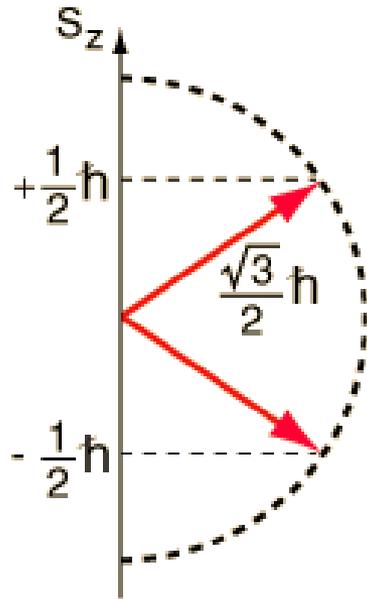
Il momento angolare orbitale per un elettrone atomico può essere visualizzato mediante un modello vettoriale, nel quale il vettore momento angolare effettua un moto di precessione intorno ad una direzione fissa nello spazio. Mentre la lunghezza del vettore ha il valore indicato, solamente un massimo di l unità di \hbar può essere misurato lungo una certa direzione, dove l è il numero quantico orbitale.



Anche se lo si definisce "vettore", il momento angolare orbitale in Meccanica Quantistica è un tipo speciale di vettore; infatti la sua proiezione lungo una direzione nello spazio è quantizzata, con valori che differiscono di una unità \hbar . Il diagramma mostra che i possibili valori del "numero quantico magnetico" m_l (per $l = 2$), sono

$$m_l = -2, -1, 0, 1, 2$$

Lo spin dell'elettrone



Lo spin di un elettrone, $s = 1/2$, è una **proprietà intrinseca** degli elettroni. In aggiunta al momento angolare orbitale gli elettroni posseggono un **momento angolare intrinseco**, caratterizzato dal numero quantico $1/2$. In analogia al momento angolare orbitale, si ha:

$$S^2 X_{spin} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 X_{spin}$$

$$S_z X_{spin} = m_s \hbar X_{spin} = \pm \frac{1}{2} \hbar X_{spin}$$

$m_s = 1/2$ "spin su"

$m_s = -1/2$ "spin giù"

I due stati di spin, "su" e "giù", permettono di avere due elettroni per ogni insieme degli altri numeri quantici n, l, m_l

$$\Psi = \Psi_{nlm_l} X_{m_s}$$

Il Principio di Esclusione di Pauli

Due elettroni in un atomo non possono avere gli stessi numeri quantici. Questo è un esempio di un principio generale che si applica non solo agli elettroni, ma anche a tutte le altre particelle di spin semi-intero (**fermioni**). Non si applica alle particelle di spin intero (**bosoni**).

La natura del principio di esclusione di Pauli può essere illustrata supponendo che gli elettroni 1 e 2 siano negli stati **a** e **b** rispettivamente. La funzione d'onda per il sistema dei due elettroni sarebbe

Probability amplitude that electron 1 is in state "a".

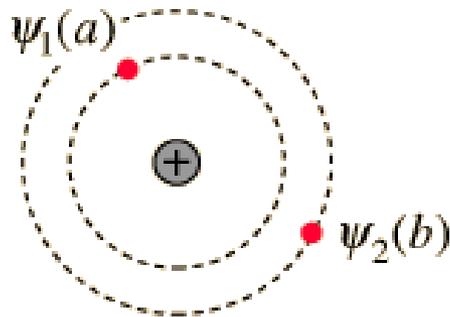
Probability amplitude that electron 2 is in state "b".

$$\psi = \psi_1(a)\psi_2(b)$$

Probability amplitude that electron 1 is in state "a" AND electron 2 is in state "b".

Ma questa funzione d'onda è inaccettabile perché gli elettroni sono **identici e non distinguibili**. Ogni stato può essere occupato da uno qualunque dei due elettroni, e, per tener conto di ciò, dobbiamo usare una **combinazione lineare delle due possibilità**..

La funzione d'onda per il sistema in cui entrambi gli stati "a" e "b" sono occupati dagli elettroni può essere scritta come:



For fermions the negative sign must be used, so that the wavefunction goes to identically zero if the states a and b are identical.

$$\psi = \psi_1(a)\psi_2(b) \pm \psi_1(b)\psi_2(a)$$

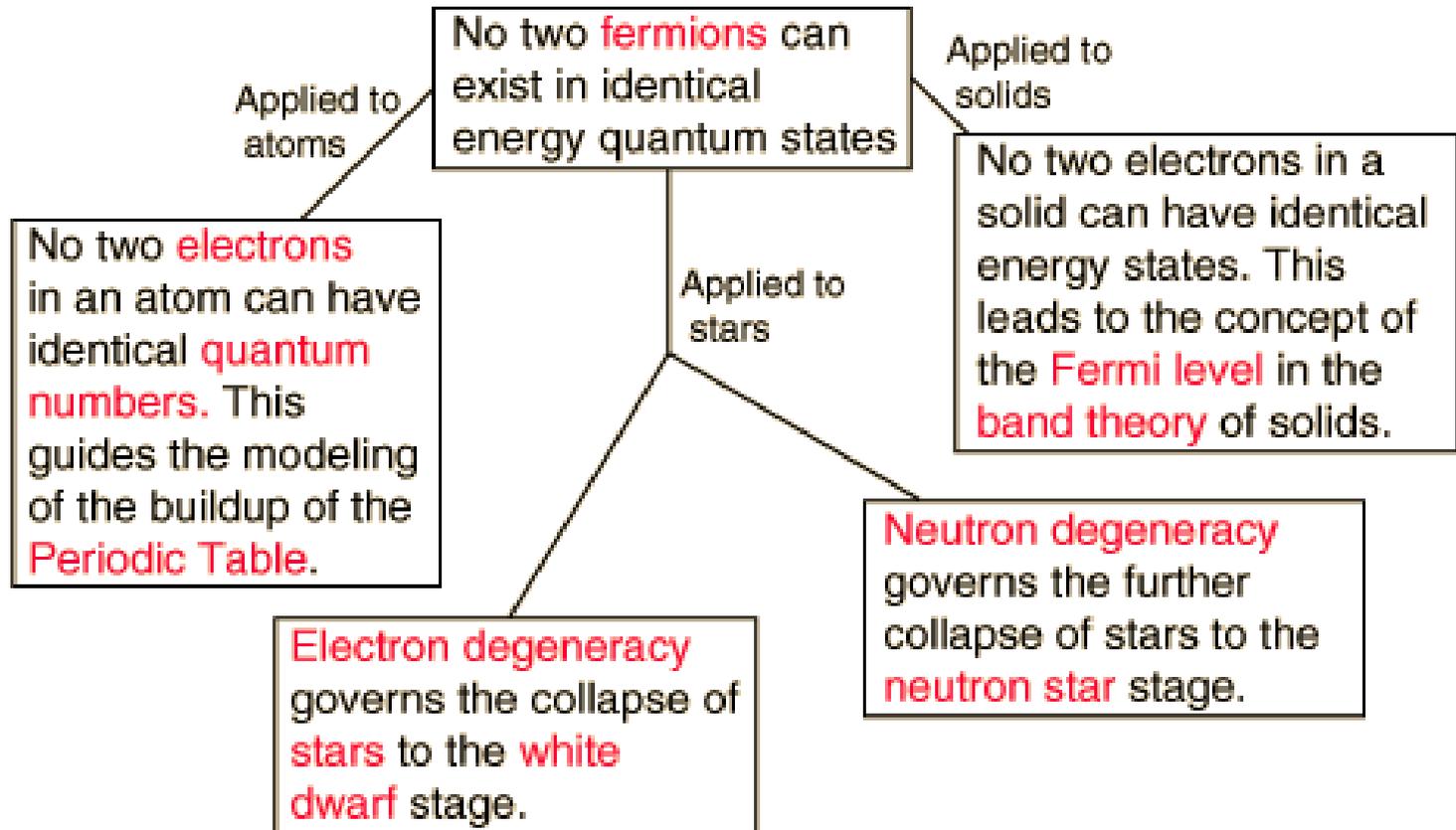
Required for bosons.

Required for fermions.

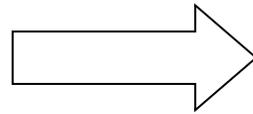
Probability amplitude that both states "a" and "b" are occupied by electrons 1 and 2 in either order.

Il principio di esclusione di Pauli è parte di una delle nostre più fondamentali osservazioni della natura: particelle identiche di spin semi-intero debbono avere una funzione d'onda antisimmetrica, mentre particelle identiche di spin intero debbono avere una funzione d'onda simmetrica. Il segno meno relativo tra i due termini costringe la funzione d'onda dei fermioni ad annullarsi identicamente se i due stati "a" e "b" sono identici; ciò implica che è impossibile che entrambi gli elettroni occupino lo stesso stato.

Applicazioni del principio di esclusione di Pauli



$$E_{\text{tot}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}}$$



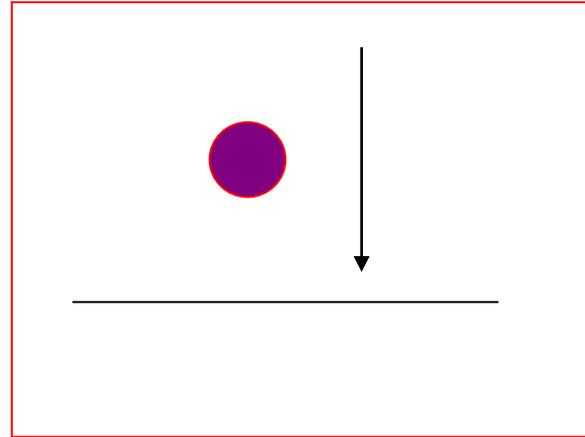
$$\frac{1}{2}mv^2 + mgh = E_{\text{tot}}$$

Particella libera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi(x) = E \psi(x)$$

$$\psi_{\pm} = N e^{\pm ikx}$$

$$\psi = C \sin kx + D \cos kx$$



Particella in una scatola

$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \infty \right) \psi(x) = E \psi(x) \quad \text{per } x \leq 0; x \geq a$$

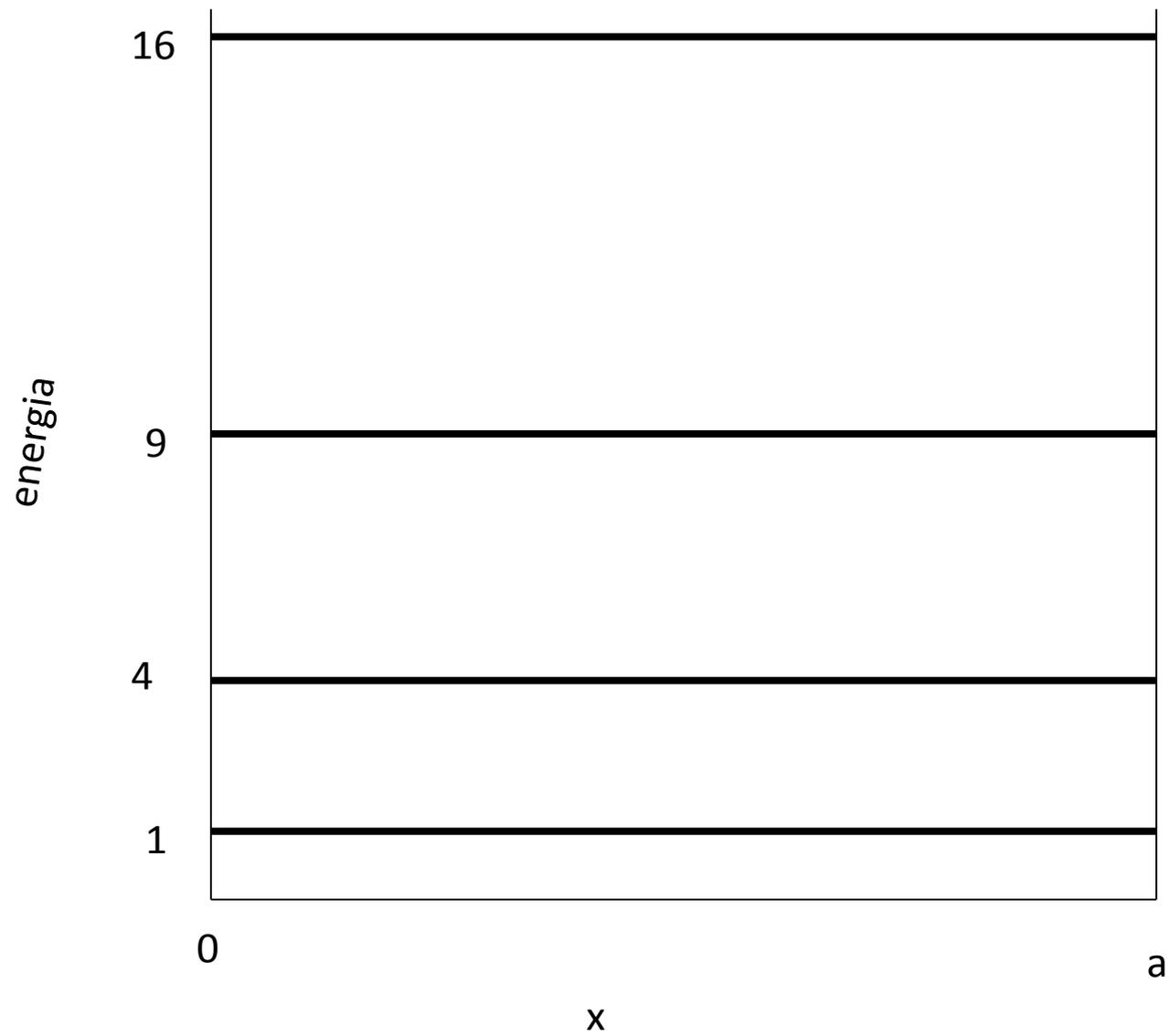
$$\left(-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi(x) = E \psi(x) \quad \text{per } 0 \leq x \leq a$$

$$\psi(x) = 0 \quad \text{per } x \leq 0; x \geq a$$

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a} \right) \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{per } 0 \leq x \leq a$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

Particella in una scatola



Processi di assorbimento

L'energia disponibile per i processi di assorbimento e' legata alla legge di Planck :

$$E = h\nu$$

h costante di Planck ($6.67 \cdot 10^{-27}$ erg sec)

I livelli energetici relativi agli atomi e le molecole sono quantizzati.